FUNDAMENTOS DE FISICOQUÍMICA

fundamentos de
FISICOQUÍMICA

SAMUEL H. MARON
Profesor de Fisicoquímica y Ciencia de los Polímeros en el Instituto Tecnológico Case.

CARL F. PRUTTON
Profesor de Química e Ingeniería Química en el Instituto Tecnológico Case, desde 1931 hasta 1948.


LIMUSA


GRUPO NORIEGA EDITORES

México • España • Venezuela • Argentina
Colombia • Puerto Rico

Título de la obra en inglés:
PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY

Versión española:

Ing. MANUEL ARAGONÉS A.
Profesor de Fisicoquímica en la Escuela
Superior de Ingeniería Química e Industrias
Extractivas del Instituto Politécnico
Nacional de México.

Revisión:

Dra. NORAH V. COHAN
Profesora Titular del Departamento
de Física de la Escuela Superior de Física
y Matemáticas del Instituto Politécnico
Nacional de México.

Miembro de la Cámara Nacional de la Industria
Editorial Mexicana. Registro número 121

Primera edición: 1970
Primera reimpresión: 1970
Segunda reimpresión: 1971
Tercera reimpresión: 1972
Cuarta reimpresión: 1973
Quinta reimpresión: 1973
Sexta reimpresión: 1974
Séptima reimpresión: 1975
Octava reimpresión: 1977
Novena reimpresión: 1978
Décima reimpresión: 1979
Decimaprimera reimpresión: 1980
Decimasegunda reimpresión: 1980
Decimatercera reimpresión: 1982
Decimacuarta reimpreión: 1984
Decimaquinta reimpresión: 1984
Decimasexta reimpresión: 1987
Decimaséptima reimpresión: 1989
Decimaoctava reimpresión: 1990
Decimanovena reimpresión: 1992
Vigésima reimpresión: 1993
Impreso en México
(11988)

ISBN 968-18-0164-4

PROLOGO

En el prefacio de la primera edición, los autores indicaban que su propósito al escribir un texto de fisicoquímica, era poner en manos de profesores y alumnos un libro moderno que abarcara los principios fundamentales de la materia, con amplitud, consistencia, solidez y claridad.

Para lograr en todo momento ese fin, cuando el conocimiento se amplía rápidamente, ha sido necesario introducir cambios en el desarrollo de los temas y en el orden de presentación de la obra. Concretamente dichos cambios tuvieron por objeto lograr: (1) un tratado más riguroso, extenso y lógico de la termodinámica; (2) un estudio más completo de la estructura atómica y molecular basado en la mecánica cuántica; y 3) la introducción de las ideas básicas de la mecánica estadística. El grado en que fueron alcanzados estos fines puede juzgarse por el contenido y por los temas de cada capítulo. Fue necesario reagrupar y ampliar el material expuesto con anterioridad y preparar capítulos nuevos sobre estructura atómica, naturaleza del enlace químico, química nuclear, y mecánica estadística. Al mismo tiempo se aumentó el número de problemas de 634 a 800, y los nuevos despiertan aún mayor interés y son más útiles que los anteriores.

El libro se planeó originalmente para impartirlo en un curso anual completo de fisicoquímica. Sin embargo, con una selección juiciosa de su contenido, puede adaptarse a un curso semestral. Lo que debe exponerse u omitirse depende principalmente de las circunstancias y necesidades y debe dejarse a discreción y decisión de cada profesor.

Los autores deseamos expresar nuestro agradecimiento a los colegas, amigos y profesores que tuvieron la amabilidad de hacernos sugerencias y críticas de la mayor parte del texto, y a los que nos señalaron los inevitables errores que escaparon a nuestro estudio a pesar de todos nuestros esfuerzos

S. H. M.

C. F. P.

CONTENIDO

INTRODUCCION

Se llama fisicoquímica a la parte de la química que estudia las propiedades físicas y estructura de la materia, las leyes de la interacción química y las teorías que las gobiernan. La fisicoquímica recaba primero todos los datos necesarios para la definición de las propiedades de los gases, líquidos, sólidos, soluciones, y dispersiones coloidales, a fin de sistematizarlos en leyes y darles un fundamento teórico. Luego se establecen las relaciones de energía en las transformaciones físicas y químicas y se trata de predecir en qué magnitud y con qué velocidad se producen, determinándose cuantitativamente los factores reguladores. En este sentido deben tomarse en cuenta no sólo las variables comunes de la temperatura, presión y concentración, sino además los efectos de la interacción estrecha de la materia con la electricidad y la luz. Finalmente se debe examinar la materia misma en cuanto a su naturaleza y estructura, si queremos lograr un entendimiento básico de la conducta fisicoquímica de las propiedades de los constituyentes fundamentales de la materia.

Para realizar este propósito la fisicoquímica se apoya ampliamente en la experimentación, cuyos métodos y técnicas desempeñan un papel tan importante como las leyes y métodos físicos y matemáticos. De hecho, podemos considerar a esta ciencia que nos ocupa como un campo en donde la física y las matemáticas se aplican ampliamente al estudio y resolución de los problemas químicos de interés fundamental. En posesión de los datos necesarios, la fisicoquímica procede a correlacionarlos con fines teóricos en virtud de dos modos generales de ataque, que son el termodinámico y el cinético. En el primero se usan las leyes fundamentales de la termodinámica

para sacar conclusiones basadas en las relaciones de energía que ligan las etapas iniciales y finales de un proceso. Evitando las etapas intermedias de los procésos, la termodinámica nos permite obtener muchas deducciones válidas sin conocer los detalles íntimos de aquéllas. En consecuencia, este enfoque del problema vale para decirnos qué puede suceder, pero por su naturaleza es incapaz de darnos información de cómo y con cuánta rapidez se producirá un cambio. El enfoque cinético exige para su operación una descripción íntima y detallada de los procesos, y a partir del mecanismo postulado, es factible deducir la ley del proceso total y de sus diferentes etapas. Es obvio que el enfoque cinético del problema, es de un carácter más explicativo, pero tambien más complicado y difícil de aplicar. Ambos procedimientos de abordar el problema, aparecen a lo largo de la obra. En los ejemplos presentados, el estudiante podrá diferenciarlos con mayor claridad y apreciar su potencialidad y utilidad.

Los fundamentos de la fisicoquímica pertenecen a ambos campos: al de la física y al de la química. Al principio estas ramas de la ciencia se desarrollaron con cierta independencia, pero en el siglo pasado se encontró que los descubrimientos hechos en la física tenían importante confirmación y aplicación en la química, y de aquí surgió la necesidad de establecer un campo que tratase de la aplicación de las leyes físicas a los fenómenos químicos. Fue esta necesidad la que impulsó a W. Ostwald, van't Hoff y Arrhenius a organizar y sistematizar los temas que hoy comprende la fisicoquímica y a fundar el *Zeitschrift für physikalische Chemie,* en el año 1881; y hoy podemos considerar que esta revista inauguró la fisicoquímica como rama de la ciencia química.

Con el estímulo de dicha publicación y nutrida por las contribuciones de los autores mencionados, la fisicoquímica creció rápidamente. Este progreso fue estimulado por los avances de la química y la serie de hallazgos importantes en el campo de la física, que comenzaron con el descubrimiento del electrón, e incluyen el de los rayos X, la radiactividad, el establecimiento de la teoría cuántica y el de los fenómenos subatómicos. Gracias a estas contribuciones, adquirió una posición de importancia y utilidad, no sólo para la química sino también para otras ciencias.

Por la relación que tiene con los principios y teorías de la química, el estudiante o profesional de esta ciencia debe familiarizarse con la fisicoquímica a fin de entender su propio tema; y lo mismo cabe decir del ingeniero químico. La diferencia principal entre un químico y un ingeniero químico es que el primero realiza sus reacciones y operaciones en pequeña magnitud, en cambio el ingeniero las efectúa en escala comercial. Para transferir una operación del laboratorio a una planta, el ingeniero químico debe poseer la habilidad de aplicar los principios de ingeniería y economía, pero al mismo tiempo debe entender también la naturaleza química de los procesos con los que está tratando; y para eso necesita la fisico-

química. De hecho, el ingeniero químico ha sido descrito como un fisicoquímico práctico; y desde este punto de vista, muchos aspectos de la ingeniería química se encuentran en el dominio de la fisicoquímica y pueden tratarse en función de sus leyes familiares. Por otra parte, cualquier intento para considerar a la ingeniería química como una simple tarea empírica, le resta los atributos de una ciencia y la transforma en un arte.

Cuanto se ha dicho de la importancia de la fisicoquímica para el químico e ingeniero químico es válido también para el metalúrgico e ingeniero metalúrgico; estos últimos realizan iguales funciones que los primeros, aunque su atención está confinada principalmente a los metales. Vista así, se aprecia claramente la posición predominante de la fisicoquímica y se explican las valiosas contribuciones hechas a estos campos por la aplicación de sus principios.

Finalmente, pueden también aplicarse a la física, a la geología, y a las diversas ramas de las ciencias biológicas. Para apreciar la magnitud de su utilidad, basta comparar un libro de química, física, geología o bioquímica con otro de fisicoquímica. Entonces se comprenderá por qué la fisicoquímica se incluye tan a menudo entre tales disciplinas y por qué puede aplicarse con buenos resultados a dichas ciencias.

1

GASES Y LIQUIDOS

Los estados de agregación de la materia son tres: el sólido, el líquido y el gaseoso. El sólido puede definirse como aquél en que los cuerpos poseen volumen definido y forma propia a cierta temperatura y presión. Pero, además, para clasificar a un cuerpo sólido como tal, debe ser cristalino, es decir, los átomos, moléculas o iones que lo constituyen han de hallarse agrupados en una configuración geométrica característica de la sustancia en cuestión. Por otra parte, un líquido posee un volumen definido pero no forma propia, mientras que un gas carece de ambas. Los líquidos y gases se denominan *fluidos.* Un líquido, en la medida que llene un recipiente adoptará la forma de éste, pero retendrá su volumen, mientras que un gas llenará siempre totalmente cualquier vasija en que se le confine.

No siempre las distinciones entre los tres estados de la materia son tan claros como las definiciones anteriores podrían hacernos suponer. Por ejemplo, un líquido en su punto crítico es indiferenciable de su vapor. De nuevo, las sustancias como el asfalto o el vidrio, aunque exhiben muchas propiedades de los sólidos, bajo ciertas condiciones de temperatura se hacen plásticas y presentan características que no son propias de los sólidos puros. Por esa razón se considera que dichas sustancias son líquidos sobrenfriados con una viscosidad muy elevada.

El estado particular de agregación de una sustancia está determinado por la temperatura y presión bajo la cual existe. Sin embargo, dentro de ciertos límites de temperatura y presión una sustancia puede encontrarse en más de un estado a la vez, e incluso en todos ellos cuando las condiciones son muy especiales. Así, a 4.57 mm de Hg de presión y a 0.010°C,

coexisten el hielo, el agua y el vapor en forma estable. Este tópico de la existencia simultánea de los estados se tratará más ampliamente en diferentes lugares de este libro.

GASES IDEALES Y REALES

Por motivos de discusión, conviene clasificarlos en dos tipos: a) *gases ideales,* y b) *gases no ideales* o *reales.* El gas ideal obedece ciertas leyes que se describirán a continuación, mientras que los reales las cumplen sólo a bajas presiones. En los gases ideales, el volumen ocupado por las propias moléculas es insignificante en comparación con el volumen total, y esto es válido para todas las presiones y temperaturas; además, la atracción intermolecular es ínfima bajo cualquier condición. Para los gases reales, ambos factores son apreciables y la magnitud de ellos depende de la naturaleza, temperatura y presión gaseosa. Resulta claro que un gas ideal es hipotético, ya que cualquier gas debe contener moléculas que ocupan un volumen definido y ejercen atracciones entre sí. Sin embargo, con frecuencia la influencia de estos factores es insignificante y el gas puede considerarse ideal. Veremos después que estas últimas condiciones se obtendrán a presiones bajas y a temperaturas relativamente elevadas, condiciones bajo las cuales el espacio "libre" dentro del gas es grande y pequeña la fuerza de atracción entre las moléculas.

GENERALIZACIONES DE LA CONDUCTA DE UN GAS IDEAL

Por el estudio de los gases se han llegado a establecer sus leyes o generalizaciones que constituyen el punto de partida de la conducta gaseosa en cualquier discusión. Estas son: a) la ley de Boyle, b) la ley de Charles o Gay Lussac, c) la ley de las presiones parciales de Dalton y d) la ley de difusión de Graham. Otra generalización la constituye el principio de Avogadro, que se estudiará más adelante.

LEY DE BOYLE

En 1662, Robert Boyle señaló que el volumen de un gas a temperatura constante disminuía cuando se aumentaba la presión a que estaba sometido y que de acuerdo con los límites de su exactitud experimental, *el volumen de cualquier cantidad definida de gas a temperatura constante variaba inversamente a la presión ejercida sobre él.* A esta importante generalización se le conoce como *ley de Boyle.* Si se expresa matemáticamente, establece que a *temperatura constante* $V \propto 1/P$, o que

$$V = \frac{K_1}{P}$$

donde V es el volumen y P la presión del gas, mientras que K_1 es un factor de proporcionalidad cuyo valor depende de la temperatura, el peso del gas, su naturaleza, y las unidades en que se exprese, P y V.

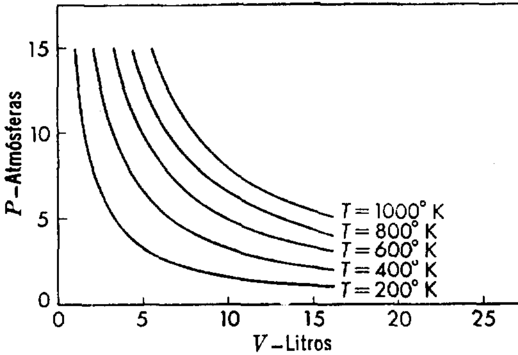


Figura 1-1. Gráfica isotérmica *P-V* de acuerdo con la ley de Boyle (para 1 mol de gas).

La ecuación anterior conduce a la siguiente:

$$PV = K_1 \tag{1}$$

de la cual se deduce que, si en cierto estado la presión y el volumen del gas son P_1 y V_1, mientras que en otro son P_2 y V_2, se cumple a temperatura constante:

$$P_1V_1 = K_1 = P_2V_2$$

y

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \tag{2}$$

La figura 1-1 nos muestra la representación gráfica de la ecuación (1) que es la de una familia de hipérbolas donde cada una corresponde a un valor diferente de K_1 y como para cada peso de gas dado K_1 es función únicamente de la temperatura, cada curva es una línea *isoterma,* y a las situadas más arriba corresponden valores mayores de temperatura.

LEY DE CHARLES O GAY-LUSSAC

Charles en 1787 observó que el hidrógeno, aire, dióxido de carbono y oxígeno se expandían en igual proporción al calentarlos desde 0° a 80°C, manteniendo la presión constante. Sin embargo, fue Gay-Lussac el primero que, en 1802, encontró que todos los gases aumentaban igual volumen por cada grado de elevación de temperatura, y que el incremento era aproximadamente $1/273$ el volumen del gas a 0°C, o con mayor precisión, $1/273.15$. Si designamos por V_0 el volumen del gas a 0°C y por V su volumen a t°C, entonces podremos escribir de acuerdo con Gay-Lussac:

$$\begin{aligned} V &= V_0 + \frac{t}{273.15} V_0 \\ &= V_0\left(1 + \frac{t}{273.15}\right) \\ &= V_0\left(\frac{273.15 + t}{273.15}\right) \end{aligned} \tag{3}$$

Ahora podemos definir una nueva escala de temperatura tal que para una t dada corresponda otra establecida por la relación $T = 273.15 + t$, y 0°C por $T_0 = 273.15$, con lo cual la ecuación (3) toma una forma más simple

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

en general

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{4}$$

Esta nueva escala de temperatura, de Kelvin o absoluta, es de importancia fundamental en toda la ciencia. En función de ella la ecuación (4) nos dice que *el volumen de una cantidad definida de gas a presión constante es directamente proporcional a la temperatura absoluta,* es decir

$$V = K_2 T \tag{5}$$

donde K_2 es un factor de proporcionalidad determinado por la presión, la naturaleza del gas y las unidades de V. La conclusión anterior y la ecuación (5) son expresiones de la *Ley de Charles o de Gay-Lussac.*

Como para una cantidad dada de gas, K_2 tendrá diferentes valores a distintas presiones, obtendremos una serie de líneas rectas para cada presión constante y cada una de ellas es una *isobara* verificándose que su pendiente es tanto mayor cuanto menor es la presión.

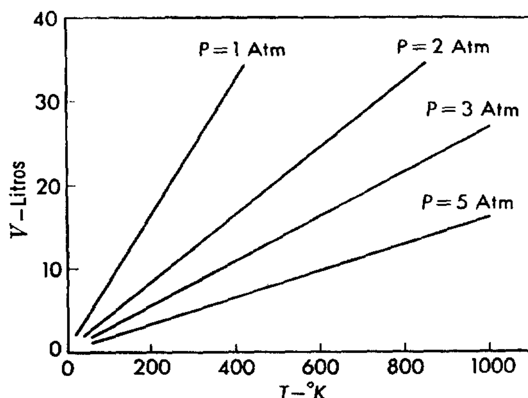


Figura 1-2. Gráfica isobárica V-T acorde a la ley de Charles (1 mol de gas).

La ecuación (5) sugiere también que si enfriamos un gas a 0°K (− 273°C) su volumen se reduciría a cero. Sin embargo, nunca acontece ese fenómeno porque, ordinariamente, mucho antes de que se alcance 0°K el gas se licúa o solidifica.

De nuevo se demostrará después que bajo condiciones tan drásticas no puede considerarse que la ecuación misma tenga validez.

LEY COMBINADA DE LOS GASES

Las dos leyes discutidas dan separadamente la variación del volumen de un gas con la presión y temperatura. Si queremos obtener el cambio simultáneo, procederemos así: consideremos una cantidad de gas a P_1, V_1 y T_1 y supongamos que se desea obtener el volumen del gas V_2 a P_2 y T_2. Primero comprimimos (o expandimos) el gas desde P_1 a P_2 a temperatura constante T_1. El volumen resultante V_x será entonces de acuerdo a la ley de Boyle

$$\frac{V_x}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$V_x = \frac{V_1P_1}{P_2} \tag{6}$$

Si ahora el gas a V_x, P_2 y T_1 es calentado a presión constante P_2 desde T_1 a T_2, el estado final a P_2 y T_2 tendrá un volumen V_2 dado por la ley de Charles, esto es,

$$\frac{V_2}{V_x} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$V_2 = \frac{V_xT_2}{T_1}$$

Si sustituimos en esta relación el valor de V_x obtenido en la ecuación (6), V_2 se transforma en

$$V_2 = \frac{V_xT_2}{T_1} = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1}$$

y al reagrupar términos vemos que

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} = \text{constante} = K \tag{7}$$

es decir, la relación PV/T para cualquier estado gaseoso es una constante. En consecuencia, podemos descartar los subíndices y escribir para cualquier gas que obedece las leyes de Boyle y Charles

$$PV = KT \tag{8}$$

La ecuación (8) es conocida como *la ley combinada de los gases,* que nos da la relación entre la presión, el volumen y la temperatura de cualquier gas tan pronto como sea evaluada la constante K. Es fácil demostrar que las leyes de Boyle y Charles son simplemente casos especiales de la ecuación (8). De nuevo, cuando P es constante, aquella ecuación se hace

$$V = \frac{K}{P} T = K_2 T$$

que es la ley de Charles

LA CONSTANTE DE LOS GASES

El valor numérico de la constante K en la ecuación (8) está determinado por el número de moles[1] del gas problema y las unidades elegidas para medir P y V; pero es *totalmente independiente de la naturaleza del gas.* La ecuación (8) nos enseña que, para una presión y una temperatura dadas, un incremento en la cantidad de gas aumenta el volumen y por lo tanto también la magnitud de K. En otras palabras, K es directamente proporcional al número de moles del gas. Por conveniencia esta constante puede reemplazarse por la expresión $K = nR$, donde n es el número de moles del gas que ocupa un volumen V a una presión P y temperatura T, mientras que R es la *constante del gas por mol,* que es *universal para todos los gases,* y finalmente la ecuación (8) adquiere la forma

$$PV = nRT \tag{9}$$

La ecuación (9) es la de los *gases ideales,* una de las más importantes relaciones en físico-química ya que establece una relación directa entre el volumen, temperatura, presión y el número de moles de un gas, y permite toda clase de cálculos cuando se conoce el valor de R. Este puede hallarse por el hecho de que 1 mol de *cualquier* gas ideal en condiciones estándar, es decir 0°C y 1 atmósfera de presión, ocupa un volumen de 22.413 litros. Si expresamos entonces el *volumen en litros y la presión en atmósferas,* se deduce de la ecuación (9) que R vale

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22.413}{1 \times 273.15} = 0.08205 \text{ litros-atm grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Este valor de R puede usarse únicamente cuando el volumen se expresa en litros y la presión en atmósferas, mas para otras combinaciones de unidades R tendrá otros valores. Así, cuando la presión se da en atmósferas y el volumen en centímetros cúbicos se convierte en:

[1] Un *mol* es la masa de una sustancia expresada en gramos numéricamente igual a su peso molecular.

$$R = \frac{1 \times 22{,}413}{1 \times 273.15} = 82.05 \text{ cc-atm grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Como la presión es una fuerza por unidad de área y el volumen es el producto de un área por longitud, se sigue que las unidades de PV/nT son

$$\frac{PV}{nT} = R = \frac{\dfrac{\text{fuerza}}{\text{área}} \times \text{área} \times \text{longitud}}{\text{moles} \times \text{grados}} = \frac{\text{fuerza} \times \text{longitud}}{\text{moles} \times \text{grados}} =$$

$$= \text{trabajo grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

En consecuencia R puede expresarse en un conjunto de unidades que representan trabajo o energía. Aunque en los cálculos de gases hechos en el sistema métrico, las unidades anteriores son las de mayor utilidad, en otras ocasiones hay necesidad de emplear otras unidades de R que usualmente son ergios, julios y calorías.

Para obtener R en ergios la presión debe expresarse en dinas por centímetro cuadrado y el volumen en centímetros cúbicos. Para el volumen en condiciones tipo tenemos $V = 22{,}413$ cc. De nuevo, una presión atmosférica de 1 atm es la de una columna de mercurio de 76 cm de altura y 1 cm^2 de sección transversal a 0°C. El volumen total de dicha columna es 76 cc, y su masa 76×13.595, donde la última cantidad es la densidad del mercurio a 0°C. La presión en dinas por centímetro cuadrado será entonces esta masa multiplicada por la aceleración de la gravedad, 980.66 cm seg^{-2}. Al colocar estos valores de V y P en la expresión de R, hallamos que

$$R = \frac{(76 \times 13.595 \times 980.66)(22{,}413)}{1 \times 273.15} = 8.314 \times$$

$$\times 10^7 \text{ ergios grados}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Más aún, como 1 julio = 10^7 ergios, y una caloría = 4.184 julios, obtenemos también

$$R = 8.314 \text{ julios grados}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= \frac{8.314}{4.184} = 1.987 \text{ cal grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Debe quedar bien establecido que aunque R pueda expresarse en diferentes unidades, para cálculos presión-volumen de los gases, *R debe tomarse siempre en las mismas unidades que las elegidas para el volumen y la presión*. Para facilitar operaciones la tabla 1-1 nos da un resumen de los valores de R en distintas unidades.

TABLA 1–1. Valores de R en diferentes unidades

Presión	Volumen	Temperatura	n	R
Atmósferas	Litros	°K	mol-g	0.08205 atm-litro $(°K)^{-1}$ $(\text{mol-g})^{-1}$
Atmósferas	cc	°K	mol-g	82.05 atm-cc $(°K)^{-1}$ $(\text{mol-g})^{-1}$
Dinas/cm^2	cc	°K	mol-g	8.314×10^{-7} $(°K)^{-1}$ $(\text{mol-g})^{-1}$
mm Hg	cc	°K	mol-g	62,360 cc-mm Hg $(°K)^{-1}$ $(\text{mol-g})^{-1}$
R en julios		°K	mol-g	8.314 julios $(°K)^{-1}$ $(\text{mol-g})^{-1}$
R en calorías		°K	mol-g	1.987 cal $(°K)^{-1}$ $(\text{mol-g})^{-1}$

CALCULOS QUE INVOLUCRAN LA LEY DE LOS GASES IDEALES

Esta ley puede emplearse para encontrar una cualquiera de las variables P, V, T o n a partir de un conjunto específico de tres de ellas. En vía de ejemplo, supongamos que necesitamos determinar el volumen ocupado por 10.0 g de oxígeno a 25°C y 650 mm de Hg de presión. A partir de los datos conocemos que

$$n = \frac{10.0}{32.0} = 0.312 \text{ mol}$$
$$T = 273.2 + 25.0 = 298.2°\text{K}$$
$$P = \frac{650}{760} = 0.855 \text{ atm}$$
$$R = 0.0821 \text{ lt-atm grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

La inserción de estos valores en la ecuación (9) nos da para el volumen

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0.312 \times 0.0821 \times 298.2}{0.855}$$
$$= 8.94 \text{ litros}$$

De manera análoga, a partir de datos específicos adecuados es posible calcular otras cantidades involucradas en la ecuación ideal de los gases.

LEY DE DALTON DE LAS PRESIONES PARCIALES

Cuando diferentes gases se introducen en el mismo recipiente se interdifunden o mezclan rápidamente. La *ley de Dalton de las presiones parciales* dice que *a temperatura constante la presión ejercida por una mezcla de gases en un volumen definido es igual a la suma de las presiones individuales que cada gas ejercería si ocupase solo el volumen total.* En otras palabras,

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots \qquad \textbf{(10)}$$

donde las presiones individuales, P_1, P_2, P_3, etc., se denominan *presiones parciales* de los gases respectivos. La presión parcial de cada constituyente puede concebirse como la presión que ejercería si estuviera aislado en el mismo volumen y a igual temperatura que en la mezcla. En función de las presiones parciales la ley de Dalton puede establecerse de nuevo así: *La presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de los componentes individuales de la mezcla.*

El significado de la ley de Dalton y el concepto de las presiones parciales se entiende con mayor claridad con el ejemplo siguiente: si tomásemos tres frascos de un litro cada uno de ellos llenos con hidrógeno a 70 mm de Hg de presión, monóxido de carbono a 500 mm y nitrógeno a 1,000 mm, todos a igual temperatura y fueran obligados a ocupar un cuarto recipiente de un litro, la presión total dentro de este frasco sería

$$\begin{aligned} P &= P_{H_2} + P_{CO} + P_{N_2} \\ &= 70 + 500 + 1000 \\ &= 1570 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

y las presiones de los gases individuales serían las presiones parciales de estos gases en la mezcla.

Consideremos ahora una mezcla gaseosa compuesta de n_1 moles de un gas, n_2 moles de otro gas, y n_3 moles de un tercero. Imaginemos que el volumen total es V y la temperatura T. Si las condiciones de presión y temperatura no son extremas, las leyes de los gases ideales serían válidas para cada gas en la mezcla y obtenemos para las respectivas presiones parciales

$$P_1 = \frac{n_1RT}{V} \qquad \textbf{(11a)}$$

$$P_2 = \frac{n_2RT}{V} \qquad \textbf{(11b)}$$

$$P_3 = \frac{n_3RT}{V} \qquad \textbf{(11c)}$$

De acuerdo con la ley de Dalton la presión total se convierte en

$$\begin{aligned} P &= \frac{n_1RT}{V} + \frac{n_2RT}{V} + \frac{n_3RT}{V} \\ &= \frac{(n_1 + n_2 + n_3)RT}{V} \\ &= \frac{n_tRT}{V} \qquad \textbf{(12)} \end{aligned}$$

donde $n_t = (n_1 + n_2 + n_3)$ = número total de moles del gas en la mezcla. A partir de la ecuación (12) vemos que las leyes de los gases se pueden

aplicar a las mezclas igualmente que a los gases puros y en forma idéntica, Si dividimos las ecuaciones (11a)-(11c) por la ecuación (12) se encuentra que

$$P_1 = \frac{n_1}{n_t} P \quad \textbf{(13a)}$$

$$P_2 = \frac{n_2}{n_t} P \quad \textbf{(13b)}$$

y

$$P_3 = \frac{n_3}{n_t} P \quad \textbf{(13c)}$$

Las ecuaciones (13) son muy importantes en los cálculos químicos o de ingeniería química porque establecen una relación entre la presión parcial y la total de un gas en una mezcla. Como las fracciones n_1/n_t, n_2/n_t y n_3/n_t representan los moles de un constituyente particular en la mezcla divididos por el número total de moles presentes, estas cantidades se llaman *fracciones molares* y se designan con los símbolos N_1, N_2, $N_3, \ldots$, etc., respectivamente. La suma de estas *fracciones molares* para un sistema debe ser igual a 1, es decir

$$N_1 + N_2 + N_3 + \cdots = 1 \quad \textbf{(14)}$$

En función de estas definiciones *la presión parcial de cualquier componente en una mezcla gaseosa es igual a la fracción molar de aquél multiplicada por la presión total.* Esto es cierto sólo cuando la ley de los gases ideales se aplica a cada uno de los constituyentes de la mezcla.

LA LEY DE AMAGAT DE LOS VOLUMENES PARCIALES

Una ley similar a la de Dalton es la ley de Amagat de los volúmenes parciales.

Dice que en *una mezcla cualquiera de gases el volumen total puede ser considerado como la suma de los volúmenes parciales de los constituyentes de la mezcla, es decir*

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots \quad \textbf{(15)}$$

donde V es el volumen total mientras V_1, V_2, etc., son los parciales. Por volumen parcial de un constituyente, entendemos aquél que ocuparía si estuviese presente solo a una temperatura dada y a la *presión total* de la mezcla. Por un argumento similar al empleado para las presiones parciales, es fácil demostrar que si las leyes de los gases son aplicables de nuevo, entonces

$$V_1 = N_1 V, \qquad V_2 = N_2 V, \text{ etc.} \quad \textbf{(16)}$$

donde V_1, V_2, etc., son los volúmenes parciales, N_1, N_2, etc., las fraccciones molares y V el volumen total a cualquier presión y temperatura. Las leyes

de Dalton y de Amagat son equivalentes y se cumplen igualmente bien con gases cuya conducta se aproxima a la ideal; es decir, cuando no se hallan próximos a las temperaturas de condensación o sometidos a presiones demasiado elevadas, ya que en ese caso exhiben atracciones intermoleculares considerables que no son generales sino específicas de la composición y naturaleza de las sustancias. En tales condiciones presentan desviaciones de las ecuaciones (13) y (16) así como de las ecuaciones (10) y (15). En general la ley de los volúmenes parciales se mantiene algo mejor que la de las presiones parciales a presiones elevadas y temperaturas bajas.

LEY DE LA DIFUSION DE GRAHAM

Gases distintos se difunden por un tubo o un escape de un recipiente que posee una abertura fina con velocidades diferentes que dependen de las densidades o pesos moleculares que poseen. La ley que gobierna tales difusiones fue enunciada por Graham en 1829 por vez primera y lleva su nombre. Esta ley dice que a temperatura y presión constantes las velocidades de difusión de diferentes gases varían inversamente con la raíz cuadrada de sus densidades o pesos moleculares.

De manera que si designamos por u_1 y u_2 a las velocidades de difusión de los dos gases, y por ρ_1 y ρ_2 a sus densidades respectivas, obtendremos:

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\sqrt{\rho_2}}{\sqrt{\rho_1}} \tag{17}$$

De nuevo como a la misma presión y temperatura ambos poseen igual volumen molar, resultará:

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\sqrt{\rho_2 V_m}}{\sqrt{\rho_1 V_m}} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}} \tag{18}$$

donde M_1 y M_2 son los pesos moleculares de los gases

LA TEORIA CINETICA DE LOS GASES IDEALES

Hasta ahora hemos discutido todos los principios de conducta de los gases obtenidos por experimentación, pero la *teoría cinética* pretende en cambio elucidar su conducta por procedimientos teóricos en función de una descripción postulada de un gas y algunos supuestos. Esta teoría fue propuesta por vez primera por Bernoulli en 1738, y más tarde Clausius, Maxwell, Boltzmann, van der Waals y Jeans la ampliaron y mejoraron.

Los postulados fundamentales de esta teoría son:

1. Se considera que los gases están constituidos por diminutas partículas discretas llamadas *moléculas* de igual masa y tamaño en un mismo gas, pero diferentes para gases distintos.
2. Las moléculas de un recipiente se hallan en movimiento caótico sin cesar, durante el cual chocan entre sí o con las paredes del recipiente donde se encuentran.
3. El bombardeo de las paredes del recipiente origina una *presión*, es decir, una fuerza por unidad de área, promedio de las colisiones de las moléculas.
4. Las colisiones de las moléculas son elásticas, es decir mientras no varíe con el tiempo la presión del gas de un recipiente, a cualquier temperatura y presión no se produce pérdida de energía por fricción.
5. La temperatura absoluta es una cantidad proporcional al *promedio* de la energía cinética de todas las moléculas de un sistema.
6. A presiones relativamente bajas la distancia promedio entre las moléculas es grande en comparación con sus diámetros, y de ahí que las fuerzas de atracción, que dependen de la separación molecular, se consideran despreciables.
7. Finalmente, como las moléculas son pequeñas en comparación con la distancia entre ellas, su volumen se considera despreciable en relación al total.

Al desconocer el tamaño de las moléculas y su interacción, según nos lo muestran los postulados 6 y 7, este tratado teórico se limita a los gases ideales.

Un análisis matemático de este concepto de gas nos lleva a conclusiones fundamentales verificables directamente por la experiencia. Supongamos un recipiente cúbico lleno con n' moléculas de gas todas iguales y con la misma masa y velocidad, m y u respectivamente. Es posible descomponer la velocidad u en tres componentes según los ejes x, y, z, como enseña la figura 1-3. Si designamos a estos componentes u_x, u_y, u_z, entonces:

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \tag{19}$$

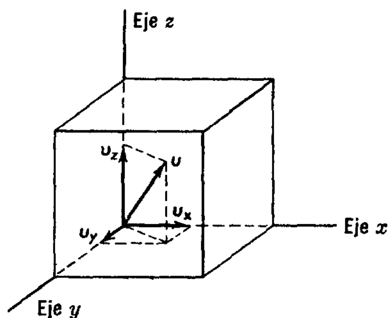


Figura 1–3. Descomposición de la velocidad en las direcciones de los ejes x, y, z.

donde u es la *velocidad cuadrática media.* Asociemos ahora a cada uno de estos componentes una sola molécula de masa m capaz de desplazarse independientemente en cualquiera de las correspondientes direcciones x, y, z. El efecto final de estos movimientos indepedientes se obtiene por combinación de las velocidades de acuerdo con la ecuación (19).

Supongamos ahora que la molécula se desplaza en la dirección x hacia la derecha con la velocidad u_x. Chocará con el plano y_z con el momento mu_x, y como la colisión es elástica rebotará con una velocidad $-u_x$ y la cantidad de movimiento $-mu_x$. En consecuencia, la *variación de la cantidad de movimiento, o de momento,* por molécula y colisión en la dirección x es $mu_x - (-mu_x) = 2\,mu_x$. Antes de que pueda golpear de nuevo la misma pared debe recorrer el camino de ida y vuelta a la de enfrente. Al hacerlo recorre una distancia $2l$, donde l es la longitud de arista del cubo. De aquí deducimos que el número de choques con la pared derecha de la molécula que nos ocupa, en un segundo será: $u_x/2l$, por lo cual el cambio de momento por segundo y molécula valdrá:

$$(2\,mu_x)\frac{u_x}{2l} = \frac{mu_x^2}{l} \tag{20}$$

Igual variación se produce para esa misma molécula en el plano yz de manera que el cambio total de la cantidad de movimiento por molécula y segundo en la dirección x, es dos veces la cantidad señalada en la ecuación (20) o:

$$\text{Cambio de momento/segundo/molécula, en la dirección } x = 2\,\frac{mu_x^2}{l} \tag{21}$$

Análogas variaciones tienen lugar en las direcciones y, z, que expresamos por $2\,mu_y^2/l$ y $2\,mu_z^2/l$. De todo esto deducimos:

$$\begin{aligned}\text{Variación del momento/molécula/segundo} &= \frac{2\,mu_x^2}{l} + \frac{2\,mu_y^2}{l} + \frac{2\,mu_z^2}{l}\\ &= \frac{2\,m}{l}(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)\\ &= \frac{2\,m}{l}u^2 \end{aligned} \tag{22}$$

Como existen n' moléculas en el cubo, la ecuación (22) al multiplicarse por ese número nos dará:

$$\text{Cambio total de momento por segundo} = \frac{2\,n'mu^2}{l} \tag{23}$$

Pero la velocidad con que varía la cantidad de movimiento es la fuerza que actúa, f. Como la presión es la fuerza por unidad de área, tendremos:

$$P = \frac{f}{A} = \frac{2\,mn'u^2}{lA} \tag{24}$$

donde P es la presión, mientras que A es el área total sobre la cual se aplica la fuerza. En nuestro caso $A = 6\ l^2$, y por lo tanto

$$P = \frac{mn'u^2}{3\ l^3} \tag{25}$$

Pero l^3 es el volumen V del cubo, de manera que

$$P = \frac{mn'u^2}{3\ V}$$

o bien
$$PV = \frac{1}{3}\ mn'u^2 \tag{26}$$

Según la ecuación (26) el producto PV para un gas cualquiera debe ser igual a la tercera parte del producto de la masa de todas las moléculas (mn') por el cuadrado de la velocidad cuadrática media. Aunque esta ecuación se derivó con la suposición de una vasija cúbica, puede demostrarse que un resultado análogo se obtiene en todos los casos, es decir independientemente de la forma del recipiente, y en consecuncia la deducción anterior es completamente general.

CONSECUENCIAS DE LA TEORIA CINETICA DE LOS GASES

La ley de Boyle. Hemos visto que uno de los postulados fundamentales de la teoría cinética es la proporcionalidad directa entre la energía de las moléculas, esto es, $\frac{1}{2}\ mn'u^2$, y la temperatura absoluta, esto es

$$\frac{1}{2}\ mn'u^2 = k_1T \tag{27}$$

donde k_1 es un factor de proporcionalidad. Si ahora se multiplica y divide la ecuación (26) por 2, tenemos

$$PV = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2}\ mn'u^2\right)$$

y de aquí, teniendo en cuenta la ecuación (27)

$$PV = \frac{2}{3}\ k_1T \tag{28}$$

A temperatura constante la ecuación (28) nos da $PV =$ constante, es decir, la ley de Boyle.

Ley de Charles. Esta ley se cumple a presión constante. Si se impone esa condición en la ecuación (28) obtenemos

$$\begin{aligned} V &= \left(\frac{2\ k_1}{3\ P}\right) T \\ &= K_2T \end{aligned} \tag{29}$$

que es el enunciado de la ley de Charles.

Principio de Avogadro. Este enunció en el año 1811 el principio de que *volúmenes iguales de todos los gases, a la misma presión y temperatura, contienen igual número de moléculas.* Este principio se deduce fácilmente de la teoría cinética. Como los volúmenes y presiones son iguales: $P_1 V_1 = P_2 V_2$, para dos gases diferentes, y de aquí se sigue, teniendo en cuenta la ecuación (26), que

$$\frac{1}{3} n_1' m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} n_2' m_2 u_2^2$$

De nuevo, como la temperatura es también constante, la energía cinética por molécula debe ser la misma,

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$$

Al colocar esta última relación en la precedente, obtenemos

$$n_1' = n_2' \tag{30}$$

que es el enunciado del principio de Avogadro.

El número de moléculas por mol de cualquier gas es una constante física importante conocida como *número de Avogadro,* y está representada por el símbolo N. Se determina por diversos métodos y el mejor valor actual de esa cantidad es 6.0229×10^{23} moléculas por mol-gramo. Con este dato es posible calcular fácilmente la masa de una molécula en particular de cualquier sustancia por simple división del peso molecular gramo entre el número de Avogadro. Así, como el peso molecular del oxígeno es 32.00, la masa de una molécula individual debe ser

$$m_{O_2} = \frac{32.00}{6.023 \times 10^{23}} = 5.31 \times 10^{23} \text{ g/molécula}$$

Ley de la difusión de Graham. También esta ley se deduce enseguida desde la teoría cinética de los gases. Como a volumen y presión constante para dos gases diferentes se verifica

$$\frac{1}{3} n_1' m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} n_2' m_2 u_2^2$$

Tenemos

$$\frac{u_1^2}{u_2^2} = \frac{m_2 n_2'}{m_1 n_1'}$$

y

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{m_2 n_2'}{m_1 n_1'}} \tag{31}$$

Aún más, si $n_2' = n_1' = N$, entonces

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{m_2 N}{m_1 N}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \tag{32}$$

También como a temperatura y presión constante los volúmenes molares son idénticos, tenemos también

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \qquad (33)$$

donde ρ_2 y ρ_1 son las densidades de los dos gases. Las ecuaciones (32) y (33) son iguales que las (17) y (18) y son planteos de la ley de Graham.

Todas estas deducciones puntualizan un hecho: que la relación teórica $PV = {}^1/_3\ n'mu^2$ está de acuerdo con la ley empírica de los gases ideales $PV = nRT$. En consecuencia podemos escribir sin ninguna duda que

$$PV = \frac{1}{3} n'mu^2 = nRT$$

y puesto que $n' = nN$,

$$PV = \frac{1}{3} n(Nm)u^2 = nRT$$

$$= \frac{nMu^2}{3} = nRT \qquad (34)$$

donde $M = Nm$ es el peso molecular del gas en cuestión, y n el número de *moles* del gas en el volumen V a la presión P y temperatura T.

OTRAS CONSECUENCIAS DE LA TEORIA CINETICA

La validez de una teoría yace no sólo en su aptitud para explicar los hechos experimentales conocidos sino también en sus proposiciones de nuevos modos de abordar un problema. En este sentido esta teoría ha sido muy fructífera. Hemos visto que la ecuación (26), que es una consecuencia directa y expresión de dicha teoría, nos da las leyes de la conducta ideal de los gases. Al mismo tiempo, se deducen de ella otras relaciones sumamente importantes, alguna de las cuales detallaremos a continuación.

La velocidad de las moléculas de los gases. De acuerdo con la teoría, todas las moléculas a igual temperatura deben poseer la misma energía cinética promedio, esto es,

$$\frac{1}{2} m_1u_1^2 = \frac{1}{2} m_2u_2^2 = \frac{1}{2} m_3u_3^2, \text{ etc.}$$

de lo cual se deduce, que cuanto mayor es su masa menor es la velocidad de desplazamiento. Es de un interés considerable averiguar la velocidad con que se mueven las diferentes moléculas. De la ecuación (34) tenemos que

$$\frac{1}{3} nMu^2 = nRT$$

y de aquí

$$u = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}} \qquad (35a)$$

y como $RT = PV/n$ y $nM/V = \rho$, la densidad del gas en cuestión a la temperatura T y la presión P, al dar valores en la ecuación (35a) nos da la expresión

$$u = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} \qquad \textbf{(35b)}$$

Por medio de cualquiera de estas ecuaciones se puede determinar la velocidad cuadrática media del gas desde cantidades medibles directamente. Al hacerlo, si R se expresa en ergios por grado y mol, P en dinas por centímetro cuadrado y la densidad en gramos por centímetro cúbico, entonces u vendrá expresada en centímetros por segundo.

Al calcular la velocidad del hidrógeno a 0° sabemos que $R = 8.314 \times 10^7$ ergios por mol y grado, $T = 273.15°K$, y $M = 2.016$. De aquí que la ecuación (35a) nos da para u

$$\begin{aligned} u &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ &= \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 273.15}{2.016}} \\ &= 184{,}000 \text{ cm/seg} \\ &= 68 \text{ millas/min} \end{aligned}$$

Como el hidrógeno es el más ligero de los elementos, esta enorme velocidad representa el límite superior para las velocidades del movimiento molecular. Para todas las demás moléculas su velocidad será menor según la ley de Graham. Así para el dióxido de azufre, con $M = 64$ la velocidad a 0°C será

$$\begin{aligned} \frac{u_{SO_2}}{68} &= \sqrt{\frac{2}{64}} \\ u_{SO_2} &= 12 \text{ millas/min} \end{aligned}$$

La energía cinética de traslación. El único tipo de energía a que nos hemos referido es la del movimiento molecular a lo largo de las direcciones de los ejes coordenados, esto es, a la *energía cinética de traslación,* que puede evaluarse a partir de la ecuación (34) y como de ella obtenemos $nRT = nMu^2/3$, y la energía cinética E_k está dada por $E_k = nMu^2/2$, entonces para n moles de gas

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{3}{2}\left(\frac{1}{3}nMu^2\right) \\ &= \frac{3}{2}nRT \end{aligned} \qquad \textbf{(36a)}$$

y por mol

$$E_k = \frac{3}{2}RT \qquad \textbf{(36b)}$$

En consecuencia la energía de traslación de un gas ideal es completamente independiente de la naturaleza o presión del gas, y es función de la temperatura únicamente. A 300°K, por ejemplo, todos los gases ideales contendrán por mol

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{3}{2}R(300) \\ &= 450\,R \\ &= 895 \text{ cal} \end{aligned}$$

o aproximadamente 900 calorías de energía cinética de traslación.

La energía cinética promedio por molécula se deduce enseguida desde la ecuación (36b) dividiéndola por el número de Avogadro N,

$$\frac{E_k}{N} = \frac{3}{2}\frac{RT}{N} = \frac{3}{2}kT \qquad \textbf{(37)}$$

donde $k = R/N$ se denomina la *constante de Boltzmann,* y vale 1.3805×10^{-16} ergios por grado.

Distribución de las velocidades moleculares. Por conveniencia en nuestro tratamiento consideraremos que todas las moléculas de un gas dado a una cierta temperatura se mueven con una velocidad cuadrática media constante u. En realidad esto no es cierto, porque como consecuencia de las colisiones hay una redistribución de la energía y velocidad. Maxwell y Boltzmann demostraron, basándose en consideraciones de probabilidad, que la distribución de las velocidades moleculares depende de la temperatura y peso molecular del gas y está dada por

$$\frac{dn_c}{n'} = 4\pi\left(\frac{M}{2\,\pi RT}\right)^{3/2} e^{-\frac{Mc^2}{2RT}} c^2 dc \qquad \textbf{(38)}$$

En esta ecuación dn_c es el número de moléculas del conjunto total n', que poseen velocidades entre c y $c + dc$, mientras que M y T son respectivamente, el peso molecular y la temperatura del gas. Obviamente dn_c/u' es la fracción de aquellas cuyas velocidades señalamos arriba. La ecuación (38) se conoce como *la ley de la distribución de Maxwell-Boltzmann* para las velocidades moleculares. Si la ecuación (38) se divide entre dc tenemos

$$p = \frac{1}{n'}\frac{dn_c}{dc} = 4\pi\left(\frac{M}{2\,\pi RT}\right)^{3/2} e^{-\frac{Mc^2}{2RT}} c^2 \qquad \textbf{(38a)}$$

donde p es la probabilidad de encontrar moléculas con la velocidad c.

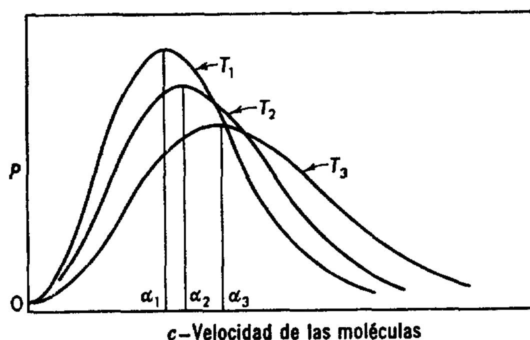


Figura 1-4. Distribución de las velocidades moleculares en un gas.

La figura 1-4 nos muestra esquemáticamente las gráficas de la *p-c* para diversas temperaturas que incrementan en el orden T_1, T_2, T_3. Desde ellas puede verse que la probabilidad de encontrar una molécula en reposo en un instante dado es muy pequeña. Más aún, para velocidades mayores de cero la probabilidad aumenta con *c*, alcanza un máximo, y decrece de nuevo con mayor o menor rapidez cuando las velocidades son muy elevadas. Es evidente pues, que tanto las velocidades altas como bajas son muy poco probables y que la mayoría de las moléculas de un gas tienen velocidades agrupadas junto a la *velocidad más probable* que corresponde al pico de la curva para cada temperatura. Dicha velocidad no es constante, sino que se incrementa hacia valores cada vez más elevados de *c* con el aumento de la temperatura; es decir para temperaturas elevadas es más probable que su velocidad sea también más elevada que baja.

El análisis matemático nos enseña que la velocidad más probable, no es igual a la velocidad cuadrática media *u* o a la de promedio de todas las moléculas *v*. Si designamos por $c_1, c_2, c_3, \ldots c_n$ las velocidades individuales de n' moléculas de gas, la de promedio *v* será

$$v = \frac{c_1 + c_2 + c_3 + \cdots c_n}{n'} \tag{39}$$

y la cuadrática media es

$$u = \sqrt{\frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + \cdots c_n^2}{n'}} \tag{40}$$

Los argumentos de la teoría cinética demuestran que varias de estas velocidades se encuentran relacionadas por las ecuaciones

$$v = 0.921\, u \tag{41}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2}{3}}\, u \tag{42}$$

cantidad z, llamada *factor de ccmpresibilidad,* que está definida por

$$z = \frac{PV}{nRT} \tag{49}$$

Para un gas ideal $z = 1$ para todas las temperaturas y presiones. En el caso de los gases reales el factor de compresibilidad suele variar con ambas

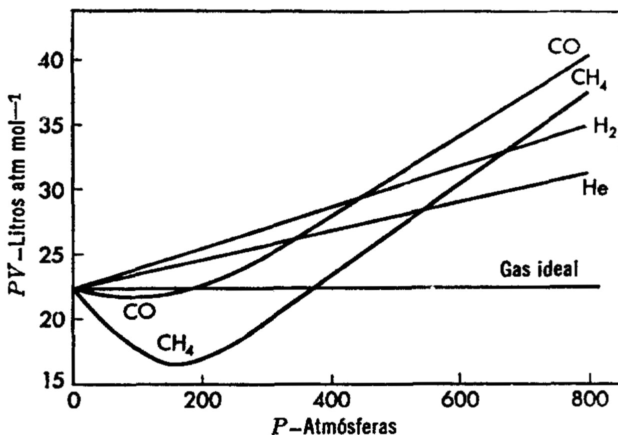


Figura 1-5. Gráfica PV y P para diversos gases a 0°C.

variables, y su desviación de la unidad es un índice de la separación del comportamiento ideal.

De los datos experimentales P-V-T de los gases es factible calcular z mediante la ecuación (49) así como su variación en función de la temperatura y presión observadas. La figura 1-6 nos muestra una gráfica de z y P, en el caso del nitrógeno en diversas temperaturas. Si la inspeccionamos veremos que todas las isotermas principian en $z = 1$ y $P = 0$, y el cambio con la presión depende de la temperatura de cada prueba. Sin embargo a 51°C, z permanece próxima a la unidad en el intervalo amplio de presiones de 0 a 100 atmósferas, durante el cual aquella variable cambia de 1.00 a 1.02. Más allá de las 100 atmósferas z incrementa rápidamente con la presión y adquiere valores que exceden considerablemente la unidad. Esta temperatura para la cual un gas real se comporta en forma ideal en un intervalo amplio de presiones se denomina *temperatura o punto de Boyle* que es también una línea divisoria de los tipos de isotermas exhibidas por el gas. Por encima de tal punto el gas muestra únicamente una desviación positiva de la idealidad, es decir todos los valores de z son mayores de la unidad. Debajo de la temperatura de Boyle, z decrece primero con las presiones crecientes, alcanza un mínimo y asciende a valores apreciablemente mayores de la unidad. Debe observarse que cuanto menor

es la temperatura menor es el mínimo y que este se presenta a presiones que dependen de T.

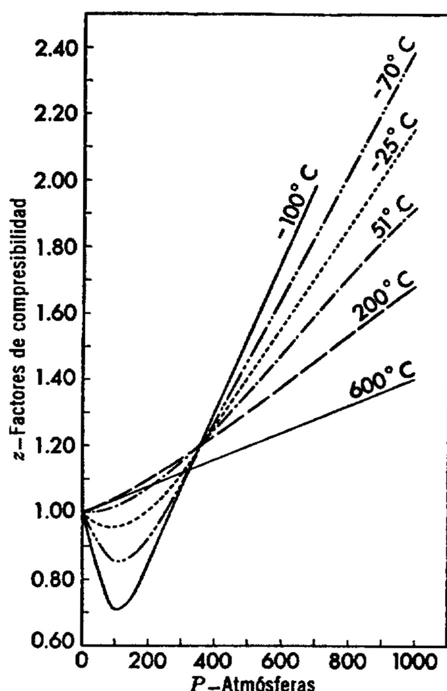


Figura 1–6. Factores de compresibilidad para el nitrógeno.

Las gráficas *P-V-T* de la figura 1-6 son típicas del comportamiento de *todos* los gases cuando tomamos intervalos amplios de la temperatura y presión. Las únicas diferencias observadas son las temperaturas de Boyle y las posiciones de las isotermas en las gráficas ya que estas son siempre función del gas en cuestión. No obstante, se encuentra que por encima del referido punto existen desviaciones positivas de la idealidad únicamente. Por debajo de tal temperatura en cambio, el incremento de la presión origina que los valores de z decrezcan de uno hasta un mínimo y aumenta luego a otros que sobrepasan la unidad.

Después de la discusión anterior una mirada rápida de la figura 1-5 debe ser suficiente para mostrarnos que a 0°C el hidrógeno y el helio se encuentran por encima del punto de Boyle, mientras que el monóxido de carbono y el metano están aún por debajo del suyo. Cabe esperar también que a temperaturas suficientemente bajas el hidrógeno y helio presenten un mínimo en la gráfica z y P mientras que a temperaturas más elevadas el monóxido de carbono y el metano muestran gráficas análogas

ECUACION DE ESTADO DE VAN DER WAALS

Debido a la desviación de los gases reales de la ley ideal, se han hecho muchos intentos de establecer ecuaciones de estado que reproduzcan la relaciones P-V-T de una manera más satisfactoria. De ellas, es la de van der Waals una de las primeras y mejor conocida. Esta ecuación difiere de la ley de los gases ideales, en que da cuenta tanto del volumen ocupado por las propias moléculas, como de las fuerzas atractivas existentes entre las mismas. Para efectuar la corrección debida a estos factores, supongamos que b es el volumen efectivo de las moléculas en *un* mol de gas y V el total correspondiente a n moles. En este volumen total, el que ocupan las moléculas mismas será nb y el disponible para la compresión es $(V - nb)$. Como este último es "el espacio libre" debemos reemplazarlo en la ecuación de los gases ideales. Podemos anticipar que b es característico y diferente de unos gases a otros.

El segundo factor a considerar, es el de las fuerzas atractivas que actúan entre las moléculas. Consideremos la pared de un recipiente sometida al bombardeo de las moléculas de gas. Si no existiera interacción en ellas, chocarían con las paredes con toda la fuerza debida a su movimiento libre, pero en nuestro caso, ese movimiento se ve frenado y su presión reducida por P'. La presión observada, P, resultará así menor a la ideal P_i,

$$P = P_i - P'$$

Como en la expresión $P_iV = nRT$, P_i es la presión ideal, podemos reemplazarla por el valor obtenido en la relación anterior, con lo cual resulta

$$(P + P')(V - nb) = nRT \qquad \textbf{(51)}$$

Van der Waals estableció que la magnitud del factor de corrección P' para n moles de gas presente en el volumen V está dado por

$$P' = \frac{n^2a}{V^2}$$

donde a es una constante peculiar de cada gas e independiente de la presión y temperatura, y constituye una medida de las fuerzas intermoleculares. Si reemplazamos esta expresión de P' en la ecuación (51) obtenemos:

$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad \textbf{(52)}$$

que es la célebre ecuación de estado de van der Waals obtenida por éste en 1873 y que lleva su nombre.

En las aplicaciones debemos elegir con cuidado las unidades apropiadas de a y b. Como n^2a/V^2 representa una presión, las unidades de a serán presión (volumen)^2/(mol)^2, es decir, atm-litro^2 mol^{-2}. En cualquier caso, las unidades de P y V y las de la constante deben ser iguales, y esto es válido también para R.

El uso de la ecuación se ilustra con un ejemplo. Supongamos que se desea calcular mediante la ecuación de van der Waals la presión a que se encuentran dos moles de amoníaco que ocupan un volumen de cinco litros a 27°C. Para el amoníaco $a = 4.17$ atm-litro^2 mol^{-2}, mientras que $b = 0.0371$ litros por mol. De aquí:

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \\ &= \frac{2(0.0821)300.2}{5 - 2(0.0371)} - \frac{(2)^2 \times 4.17}{(5)^2} \\ &= 9.33 \text{ atm} \end{aligned}$$

La presión correspondiente calculada por la ley de los gases ideales es 9.86 atm.

La tabla 1-2 enumera las constantes de van der Waals para una serie de gases. Aquellos que como el disulfuro de carbono, amoníaco, dióxido de azufre, cloroformo, etc., se condensan fácilmente, tienen valores de a relativamente altos, indicando que sus atracciones intermoleculares son fuertes, mientras que para los gases permanentes como el argón, monóxido de carbono, helio, e hidrógeno, los valores de a son considerablemente menores, como consecuencia de que sus interacciones son débiles.

Como puede verse en la tabla 1-3, la ecuación de van der Waals es válida en un intervalo de presiones más amplio que la ley de los gases ideales y es más exacta. Sin embargo, en condiciones extremas, tales como en las temperaturas próximas a la crítica y presiones muy elevadas, sus predicciones distan mucho de los valores experimentales observados. Resulta muy dudoso si es justificable considerar a y b constantes. En efecto, si se desea que satisfagan los datos experimentales fielmente, es necesario elegir diferentes valores de a y b para distintos intervalos de la temperatura y presión.

OTRAS ECUACIONES DE ESTADO

Se han propuesto un gran número de ecuaciones que representan las relaciones P-V-T de los gases. Unas basadas en parte en consideraciones teóricas, mientras que otras son totalmente empíricas. Ahora estudiaremos algunas de las más importantes.

perfectos, y P_c y T_c son la presión y la temperatura críticas.[3] Esta ecuación es muy exacta cuando las presiones son próximas o menores de una atmósfera y es muy útil en el cálculo de los pesos moleculares a partir de las densidades. Su uso se ilustrará con tal fin.

TABLA 1-5. Constantes de Beattie-Bridgeman para algunos gases.*
(Presión, P, en atmósferas; V en litros mol^{-1})

Gas	A_0	a	B_0	b	c
He	0.0216	0.05984	0.01400	0	0.004×10^4
Ne	0.2125	0.2196	0.02060	0	0.101×10^4
Ar	1.2907	0.02328	0.03931	0	5.99×10^4
H_2	0.1975	—0.00506	0.02096	—0.04359	0.050×10^4
N_2	1.3445	0.02617	0.05046	—0.00691	4.20×10^4
O_2	1.4911	0.02562	0.04624	0.004208	4.80×10^4
Aire	1.3012	0.01931	0.04611	—0.01101	4.34×10^4
CO_2	5.0065	0.07132	0.10476	0.07235	66.00×10^4
CH_4	2.2769	0.01855	0.05587	—0.01587	12.83×10^4
$(C_2H_5)_2O$	31.278	0.12426	0.45446	0.11954	33.33×10^4

* *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 3136 (1928). Véase también Maron y Turnbull, *Ind. Eng. Chem.*, 33, 408 (1941).

La ecuación de estado de Beattie-Bridgeman. Esta ecuación de estado que posee cinco constantes puede establecerse de dos maneras, una explícita en la presión, la otra en volumen molar V_m,

$$P = \frac{RT}{V_m} + \frac{\beta}{V_m^2} + \frac{\gamma}{V_m^3} + \frac{\delta}{V_m^4} \tag{55}$$

$$V_m = \frac{RT}{P} + \frac{\beta}{RT} + \frac{\gamma P}{(RT)^2} + \frac{\delta P^2}{(RT)^3} \tag{56}$$

donde

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2} \tag{57a}$$

$$\gamma = -RTB_0b + A_0a - \frac{RcB_0}{T^2} \tag{57b}$$

$$\delta = \frac{RB_0bc}{T^2} \tag{57c}$$

En estas relaciones T es de nuevo la temperatura absoluta, y R la constante de los gases, mientras que A_0, B_0, a, b y c, son constantes características de cada gas. De las dos formas de las ecuaciones (55) y (56), la primera es la más segura, porque la segunda se dedujo de ella con ciertas aproximaciones.

[3] Véase la página 56.

Esta ecuación es aplicable en un amplio intervalo de temperatura y presión y nos da una exactitud excelente. Los volúmenes y presiones calculadas mediante ella concuerdan con la experiencia con una aproximación no menor de 99.7% para presiones de unas cien atmósferas y temperaturas tan bajas como − 150°C. También se aplica con menor seguridad a presiones considerablemente más elevadas. En la tabla 1-5 se señalan las constantes de Beattie-Bridgeman de algunos gases.

PESOS MOLECULARES DE LOS GASES

Estos valores son esenciales para todo tipo de cálculos. Debe tenerse bien claro que, el análisis químico sólo resulta insuficiente para determinar el peso molecular de una sustancia, ya que señala simplemente a los elementos que forman parte de la composición de una molécula así como su proporción, pero no nos dice cuantos átomos de cada sustancia la constituyen.

El análisis químico del etano muestra que está constituido por C e H en la proporción de uno a tres respectivamente. Con este dato solo, podríamos sentirnos tentados a escribir su fórmula así: CH_3. Pero las mediciones de la densidad enseñan que su fórmula no es tal, sino un múltiplo de la misma, bien sea $(CH_3)_2$ ó C_2H_6; es decir está constituida de dos átomos de C y seis de H. En resumen el análisis proporciona únicamente la composición y la fórmula empírica, mientras que las mediciones físicoquímicas nos permiten establecer el peso molecular dándonos el factor por el cual debemos multiplicar la fórmula empírica a fin de obtener el peso molecular de la sustancia.

Hasta el año de 1961 todos los pesos moleculares estaban basados en la elección arbitraria del oxígeno como tipo, cuyo peso atómico se fijaba en 16.0000, pero en la fecha mencionada, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada adoptó un nuevo sistema de pesos atómicos cuyo tipo de comparación es el isótopo más abundante del carbono, el C^{12}, al que se asignó el peso 12.0000. Con ello el peso atómico y molecular del oxígeno cambia a los valores 15.9994 y 31.9988. Conociendo el peso molecular del oxígeno podemos calcular los de los restantes gases por métodos físico-químicos valiéndonos de la hipótesis de Avogadro, que como sabemos, señala que todos los gases bajo iguales condiciones de temperatura y presión, si ocupan un volumen igual, poseen el mismo número de moléculas. Por tanto, si nos proponemos encontrar el volumen de un mol de oxígeno bajo ciertas condiciones específicas, será también el de cualquier gas bajo iguales condiciones; y el peso de ese volumen nos proporcionaría el peso molecular del gas directamente. Como por la hipótesis de Avogadro los dos volúmenes deberían contener igual número de moléculas, los pesos moleculares han de hallarse en la misma proporción que las masas actuales de las moléculas individuales.

mente llena con un líquido cuyo punto de ebullición es por lo menos 30 grados mayor que el de la sustancia en estudio. La función de la camisa externa es mantener la temperatura del tubo interior constante por ebullición del líquido en *A*. Además dentro de este último tubo, existe otro *C*,

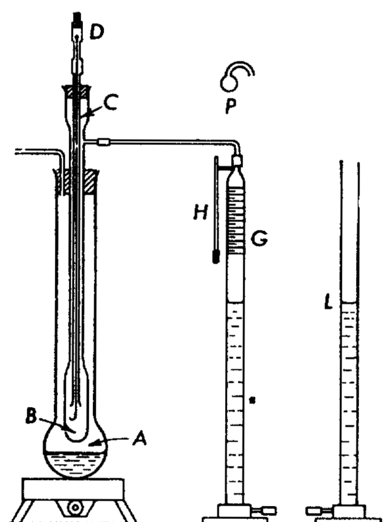


Figura 1–8. Aparato de Víctor Meyer.

abierto en el fondo y por el cual pasa una varilla metálica o de vidrio sujeta con un tapón de hule en la parte superior como se observa, y provisto de un ángulo o anzuelo en el fondo. La salida de *B* comunica con una bureta de gas *G*, llena de agua, en cuyo caso es necesario hacer la corrección de presión correspondiente del vapor acuoso, o bien en lugar de agua se coloca mercurio que resulta preferible. *L* es un bulbo de nivel que permite el ajuste de presión del gas de la bureta en *G*, a la atmosférica.

El líquido cuyo peso molecular se determina va encerrado en una ampolla diminuta provista de un labio finamente alargado *P*, que se pesa en vacío primero. Después se extrae el líquido necesario para producir unos 40 ó 60 cc de vapor y se sella el bulbo con cuidado con una llama, pesándose de nuevo. La diferencia de pesadas nos da el líquido a evaporar. La ampolla se cuelga en el anzuelo y el aparato queda dispuesto como lo muestra la figura.

Para hacer una medición, se hierve el líquido en *A*, y se mantiene así durante la operación. Al alcanzar el equilibrio térmico, los niveles en *G* y *L* son iguales, y entonces se efectúa una lectura. A continuación se rompe la ampolla haciendo chocar su cuello contra la base de *C*, al mover, desde *D*, la varilla hacia arriba.

Roto el bulbo, vaporiza el líquido y el volumen de aire se desplaza desde el fondo de *B* a la bureta de gas, en una proporción igual al de los

vapores formados a la temperatura del tubo interior. En cuanto enfría a la temperatura ambiente se mide el volumen otra vez. Si los niveles en *G* y *L* son iguales, la presión del aire es la atmosférica exterior a la bureta, y la temperatura nos la proporciona el termómetro *H*.

Determinado el peso *W* de líquido y su volumen como vapor a la temperatura ambiente *T* y presión *P*, la densidad del vapor y su peso molecular se calculan fácilmente.

DETERMINACION EXACTA DE LOS PESOS MOLECULARES

Los pesos moleculares calculados mediante la ley de los gases ideales son aproximados incluso cuando los datos son precisos, y la razón es que aún a la presión atmosférica dicha ley no representa con exactitud la conducta de los vapores. Por ese motivo, si deseamos un valor exacto del peso molecular, debe efectuarse un tratamiento especial de la ley de los gases ideales o usar una ecuación de los gases más precisa.

Cuando se conocen las constantes *a* y *b*, el uso de la ecuación de van der Waals nos dará una concordancia mayor entre los valores calculados y los observados. Para nuestro propósito sin embargo, la ecuación de Berthelot es la más conveniente pero sólo puede usarse cuando la temperatura y presión crítica de la sustancia están disponibles. Como $n = W/M$, la ecuación (54) nos da para *M*.

$$M = \left(\frac{W}{V}\right)\left(\frac{RT}{P}\right)\left[1 + \frac{9\,PT_c}{128\,P_cT}\left(1 - \frac{6\,T_c^2}{T^2}\right)\right] \qquad \textbf{(61)}$$

Más aún, como $W/V = \rho$, la ecuación 61 se escribirá así:

$$M = \frac{\rho RT}{P}\left[1 + \frac{9\,PT_c}{128\,P_cT}\left(1 - \frac{6\,T_c^2}{T^2}\right)\right] \qquad \textbf{(62)}$$

de la cual se obtiene la densidad cuando se conoce *M*, o viceversa.

La máxima exactitud lograble con la ecuación de Berthelot se mostrará con los datos del cloruro de metilo siguientes. $T_c = 416.2°K$, $P_c = 65.8$ atm, mientras que la densidad en las condiciones tipo es 2.3076 g por litro. De aquí que por la ecuación (62)

$$M = \frac{2.3076 \times 0.08205 \times 273.2}{1}\left[1 + \frac{9 \times 1 \times 416.2}{128 \times 65.8 \times 273.2}\left(1 - 6\,\frac{(416.2)^2}{(273.2)^2}\right)\right]$$

$$= 50.62 \text{ g mol}^{-1}$$

y la obtenida teóricamente es: 50.49. Con los mismos datos, mediante la ley de los gases ideales obtenemos: 51.71.

Un método de obtención de los pesos moleculares exactos es el de las *densidades límite*. Este método que da excelentes resultados, está basado

en el hecho de que cuando la presión tiende a cero la ley de los gases es exacta en cualquier caso. Las densidades de un gas o vapor se determinan a una temperatura dada y a la presión atmosférica y otras menores. La relación se grafica contra la presión P. Si el vapor o gas son ideales, esta relación debería ser la misma a todas las presiones

$$P = \frac{\rho}{M} RT$$

y

$$\frac{\rho}{P} = \frac{M}{RT} = \text{constante} \tag{63}$$

Sin embargo, como esta conclusión no es válida para los gases reales, la relación ρ/P se modifica con la disminución de la presión. Afortunadamente la gráfica es casi lineal en la práctica y puede extrapolarse a cero sin dificultad y entonces tenemos la relación ρ/P límite correspondiente a la ley de los gases ideales.

$$\left(\frac{\rho}{P}\right)_{P=0} = \frac{M}{RT}$$

y

$$M = RT\left(\frac{\rho}{P}\right)_{P=0} \tag{64}$$

Este método se ilustra con los datos del bromuro de hidrógeno dados en la tabla 1-6, mientras que la figura 1-9 nos muestra la gráfica de ρ/P y P.

TABLA 1-6. Las densidades del HBr a diferentes presiones (0°C)

P (atmósferas)	ρ (g/litro)	ρ/P
1	3.6444	3.6444
$^2/_3$	2.4220	3.6330
$^1/_3$	1.2074	3.6222
0	—	3.6108 (extrapolado)

El valor extrapolado de ρ/P es 3.6108 g por litro por atmósfera a 0°C. De aquí que el peso molecular del bromuro de hidrógeno es

$$M = 3.6108 \times 0.082054 \times 273.15 = 80.93 \text{ g mol}^{-1}$$

El valor calculado a partir del peso atómico es 80.92.

RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE LAS DENSIDADES DE VAPOR

La determinación de las densidades de vapor de gran número de sustancias nos enseña que el peso molecular de las mismas en su fase de vapor,

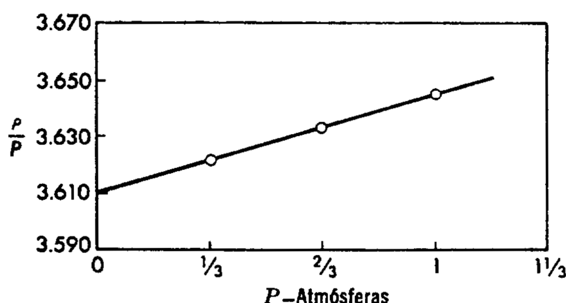


Figura 1-9. Gráfica de ρ/P contra P para el HBr a 0°C.

en un intervalo de temperatura establecido, es la que se podría esperar de su fórmula simple. Así acontece con el amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, cloruro de metilo, fluoruro de metilo, éter etílico, tetracloruro de carbono, cloroformo, disulfuro de carbono y acetona. Sin embargo, hay otras sustancias que exhiben una conducta anómala. Estas pueden dividirse en dos grupos: (a) el constituido por aquellas sustancias con densidad de vapor más elevada de la que era de esperar de sus fórmulas simples, y (b) los de una densidad menor. Todas estas anormalidades son mayores de las que podría obtenerse por la incertidumbre experimental o por la desviación de la idealidad.

Las sustancias que presentan densidades anormalmente elevadas, se considera que presentan asociación en la fase de vapor, es decir, son moléculas compuestas de más de una unidad estructural simple. Concuerda con este punto de vista el hecho de que el peso molecular calculado es un número entero múltiplo de la fórmula simple. Así se observa que el cloruro de aluminio en estado de vapor es $(AlCl_3)_2$ ó Al_2Cl_6, el cloruro férrico es Fe_2Cl_6, el cloruro de berilio es Be_2Cl_4, y el de galio: Ga_2Cl_6. El azufre es otra sustancia que muestra diferentes estados de asociación en su fase gaseosa a diferentes temperaturas. Las sustancias que exhiben densidades de vapor anormalmente bajas, se disocian por efecto del calor en moléculas más simples, lo que conduce a un número de partículas mayor y en consecuencia a una densidad menor para una presión dada. Así el vapor del cloruro de amonio contiene NH_3 y HCl como resultado de la reacción:



$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

Análogamente, el PCl_5, se disocia en su fase de vapor en PCl_3 y Cl_2, mientras que el N_2O_4, lo hace en dos moléculas de NO_2. En cualquier caso la proporción de la disociación es una función de la temperatura y presión. A temperaturas suficientemente elevadas estas sustancias pueden estar disociadas totalmente mientras que a bajas temperaturas se comportan casi normalmente. De hecho en la práctica, todas las sustancias presentan alguna

anormalidad si su temperatura es suficientemente elevada. Así por ejemplo el CO_2 se disocia arriba de los 2000°C en CO y O, lo mismo sucede con el cloruro de aluminio a 400°C, que es Al_2Cl_6, pero a 500°C forma una mezcla de Al_2Cl_6 y $AlCl_3$, mientras que a 1100°C no existe otra cosa que $AlCl_3$. Si aún se calienta más, este último compuesto se disocia en Al y Cl. De aquí que cuando nosotros hablamos del peso molecular de una sustancia en fase gaseosa es muy importante tener en mente la temperatura a que nos referimos.

LA CAPACIDAD CALORIFICA DE LOS GASES

Se define así a la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de la unidad de masa de una sustancia 1 grado. Así el calor específico es el número de calorías requerido para elevar 1 grado centígrado la temperatura de 1 gramo de sustancia. Los cálculos químicos se hacen más frecuentemente en base al número de moles, y por esa razón, es más conveniente tratar con la *capacidad calorífica* molar que es la cantidad de calor preciso para aumentar la temperatura de un mol de sustancia 1 grado. Forzosamente resulta igual al calor específico gramo multiplicado por el peso molecular de la sustancia en cuestión.

Hay dos tipos de capacidad calorífica, esto es, según se calienta la sustancia a presión constante o a volumen constante. En este último caso toda la energía proporcionada va a incrementar la interna de la sustancia y a esa capacidad la designamos por C_v. Por otra parte, al calentar una sustancia a presión constante, la energía suministrada no sólo incrementa la interna sino que hace posible la expansión de la sustancia venciendo la acción que ejerce la presión atmosférica, por eso esta capacidad que designamos por C_p, debe ser mayor que la anterior. En líquidos y sólidos, donde la variación de volumen por calentamiento es pequeño, la diferencia entre C_p y C_v es ordinariamente ligera. Sin embargo, en los gases donde aquellos cambios son grandes, la diferencia $C_p - C_v$ es significativa siempre y no debe despreciarse.

Es posible realizar alguna deducción importante sobre la conducta de los gases relativa a los calores específicos, a partir de la teoría cinética. Según la ecuación (36b) la energía cinética de traslación de un gas ideal por mol es

$$E_k = \frac{3}{2} RT$$

Si ésta es la única forma de energía que el gas posee (monoatómico), la diferencia correspondiente a dos temperaturas distintas T_2 y T_1 valdrá:

$$\Delta E = E_{k_2} - E_{k_1} = \frac{3}{2} R(T_2 - T_1)$$

Cuando $T_2 - T_1 = 1$, ΔE es la energía necesaria para aumentar la de traslación de un mol de gas, un grado, sin realizar un trabajo externo, o en otras palabras, la capacidad calorífica por mol a volumen constante C_v, de aquí que:

$$C_v = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2} \times 1.987$$
$$= 2.98 \text{ cal grado}^{-1} \text{ mol}^{-1} \qquad \textbf{(65)}$$

La teoría cinética predice, por esa razón, que C_v para cualquier gas ideal con energía de traslación únicamente es de unas 3 calorías por mol, y, además, su capacidad calorífica debe ser constante e independiente de la temperatura.

Análoga predicción puede hacerse para la capacidad calorífica a presión constante, C_p. En vista de las consideraciones anteriores se deduce que

$$C_p = C_v + w \qquad \text{cal grado}^{-1} \text{ mol}^{-1} \qquad \textbf{(66)}$$

donde w es el trabajo realizado contra la presión de confinamiento P, cuando un mol de gas se expande desde un volumen V_1 a T_1 al de V_2 *a* $T_2 = T_1 + 1$. El valor de w puede obtenerse por la relación

$$w = \int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad (67)$$

que se discutirá con mayor detalle en el capítulo 3. Si diferenciamos ahora $PV = RT$ manteniendo constante la presión, tendremos: $PdV = RdT$ y al sustituir en la ecuación (67) vemos que:

$$w = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{T_1}^{T_2} RdT$$
$$= R(T_2 - T_1)$$

Cuando $T_2 - T_1 = 1$ ésta se reduce a $w = R$ por mol, y de aquí que para un gas ideal

$$C_p = C_v + R \qquad \text{cal grado}^{-1} \text{ mol}^{-1} \qquad \textbf{(68)}$$

La ecuación (68) es válida para todos los gases, y permite la conversión de C_p a C_v o viceversa. Al insertar el valor de C_v en la ecuación (65) tomando en cuenta el de R, vemos que para un gas ideal *que posee energía de traslación únicamente,* C_p debe ser igual a

$$C_p = \frac{5}{2}R$$
$$= 4.97 \text{ cal grado}^{-1} \text{ mol}^{-1} \qquad \textbf{(69)}$$

En consecuencia, C_p resulta constante e independiente de la temperatura en todos los casos, lo mismo que C_v, y la relación C_p/C_v comúnmente designada por γ, debe ser constante e igual a

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5/2\,R}{3/2\,R} = 1.67 \qquad (70)$$

En la tabla 1–7 se presentan los valores de C_p, C_v, $C_p - C_v$, y γ para diferentes gases a 15°C. Se observará antes que nada, que el requisito $C_p - C_v = R = 1.99$ cal por mol, es satisfecho por casi todos los gases de la tabla. Además las predicciones de la teoría cinética por las cuales $C_p = 4.97$ y $C_v = 2.98$ cal mol se ven apoyadas por las capacidades caloríficas de un grupo de gases que incluye al argón y helio, así como también al kriptón, xenón y un grupo de vapores metálicos. Sin embargo, la predicción no es válida para los restantes gases de la tabla. Su inspección revela que los diferentes gases pueden dividirse en clases de acuerdo con los valores de γ. El primer grupo lo constituyen los gases que obedecen la teoría cinética con un valor de $\gamma = 1.67$. Los demás están agrupados según que γ sea próxima a 1.4, 1.3 ó tenga otros valores menores. El decrecimiento en γ está asociado siempre con la complejidad de las moléculas

TABLA 1-7. Capacidad calorífica de los gases a 15°C (Calorías mol^{-1} $grado^{-1}$)

Gas	Fórmula	C_p	C_v	$C_p - C_v$	γ
Argón	Ar	5.00	3.01	1.99	1.66
Helio	He	4.99	3.00	1.99	1.66
Monóxido de carbono	CO	6.94	4.95	1.99	1.40
Cloro	Cl_2	8.15	6.02	2.13	1.35
Hidrógeno	H_2	6.83	4.84	1.99	1.41
Cloruro de hidrógeno	HCl	7.07	5.01	2.06	1.41
Nitrógeno	N_2	6.94	4.94	2.00	1.40
Oxígeno	O_2	6.96	4.97	1.99	1.40
Dióxido de carbono	CO_2	8.75	6.71	2.04	1.30
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	8.63	6.54	2.09	1.32
Oxido nitroso	N_2O	8.82	6.77	2.05	1.30
Dióxido de azufre	SO_2	9.71	7.53	2.18	1.29
Acetileno	C_2H_2	9.97	7.91	2.06	1.26
Eteno	C_2H_4	10.07	8.01	2.06	1.26
Etano	C_2H_6	11.60	9.51	2.09	1.22

involucradas. Así el argón y el helio cuyo valor de γ es 1.67 son monoatómicos; las sustancias con un valor de γ igual a 1.4 ó próximos a este valor, como el O_2, N_2, Cl_2, son diatómicas y cuando aquel coeficiente es próximo a 1.3 corresponde a sustancias triatómicas. Valores aún menores de este último número corresponden a moléculas más complejas. Finalmente señalaremos que todas las sustancias cuyo valor de γ es menor a 1.67 poseen valores de C_p y C_v mucho mayores a los predichos por la teoría cinética de $C_p = {}^5/_2\ R$ y $C_v = {}^3/_2\ R$.

Estas capacidades caloríficas sugieren que el supuesto fundamental de que la única energía de un gas es cinética, no es válida en todos los casos. Una molécula monoatómica puede realizar sólo un movimiento de traslación y las deducciones de la teoría serán correctas entonces, pero cuando la molécula es compleja, entonces está sujeta no sólo al movimiento de traslación sino también al de rotación y vibración. Si imaginamos a una molécula diatómica como una "pesa de gimnasia" unida por un resorte elástico, entonces los dos átomos pueden ejecutar vibraciones entre sí a lo largo de la línea de sus centros. Más aún, la molécula como una unidad puede realizar rotaciones alrededor de ejes perpendiculares a la línea de unión de los centros de masa de esas moléculas. Estos movimientos involucran términos adicionales para la energía del gas; y si dependen de la temperatura, como es el caso, aparecerán términos adicionales en la ecuación de capacidad calorífica del gas. En los capítulos 16 y 18 daremos una discusión detallada de las energías de vibración y rotación de las moléculas de gas.

TEORIA DE LOS GASES NO IDEALES

Se reduce esencialmente a la de las fuerzas intermoleculares de van der Waals. Aunque no estamos preparados ahora para discutir la naturaleza de estas fuerzas,[5] es sin embargo importante presentar un breve resumen de los resultados. La teoría nos enseña que la energía de interacción, E', entre un par de moléculas está dada por:

$$E' = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n} \tag{71}$$

y la fuerza de interacción por

$$f' = \frac{A}{r^7} - \frac{B}{r^{(n+1)}} \tag{72}$$

donde A y B son constantes características de las moléculas implicadas, r es la distancia de separación y n una constante cuyo valor puede variar

[5] Véase el Capítulo 16.

desde 9 a 12. En estas ecuaciones, el primer término de la derecha representa la atracción y el segundo la repulsión intramolecular. De estas ecuaciones es obvio que las fuerzas intermoleculares son de corto alcance en su carácter, y que aumentan con gran rapidez cuando la distancia entre las moléculas se hace pequeña.

El estudio de estas interacciones hizo posible la explicación teórica del segundo coeficiente virial, y con menor éxito del tercero, pero aún no ha sido posible establecer una teoría que dé cuenta cabal del comportamiento *P-V-T* de los gases en una amplia zona de valores de la temperatura y presión.

LIQUIDOS

Desde el punto de vista teórico, un líquido se considera como una continuación de la fase gaseosa en una región de volúmenes pequeños y atracciones moleculares muy grandes. Las fuerzas cohesivas en un líquido deben ser más fuertes que las de un gas incluso a presiones muy altas, porque son suficientemente elevadas para mantener las moléculas en un volumen definido. No debe pensarse que están rígidamente fijas; tienen algún grado de movimiento, pero restringido, y su camino libre medio es mucho menor que en la fase gaseosa.

Nuestro conocimiento de la naturaleza del estado líquido es incompleto aún. A causa de la proximidad de las moléculas entre sí, se observan efectos propios característicos, que en los gases son secundarios cuando se presentan. Así sucede con el agrupamiento, asociación y orientación general de las moléculas en algún orden, aunque no muy pronunciado. La situación de los líquidos es muy complicada y el progreso en su conocimiento ha sido bastante lento.

LOS FENOMENOS CRITICOS EN LOS LIQUIDOS

Si un líquido como el agua, se coloca en un tubo vacío, que se sella después, se evaporará en parte y ejercerá una presión análoga a la de un gas, y si la temperatura es constante se establece un equilibrio entre las fases líquida y vapor. La presión de vapor establecida es característica de cada líquido y es constante a cualquier temperatura dada; se le conoce como la *presión saturada de vapor* del líquido que se incrementa continuamente con la temperatura. Así a 25°C la presión de vapor del agua es 23.76 mm de Hg, mientras que a 100° es 760 mm de Hg. A medida que el agua contenida en el tubo sellado se calienta de nuevo, se evapora más y más agua y la presión se sigue incrementando. En todas las ocasiones existe un límite definido de demarcación o menisco, entre el líquido y la fase de vapor. Cuando alcanzamos la temperatura de 374°C, sin embargo, el menis-

co se hace indefinido y desaparece. A esta temperatura las propiedades del líquido y vapor se hacen idénticas, y no hay distinción entre ambos. Un líquido en esta condición se encuentra en el punto crítico. La temperatura, la presión de vapor saturado, y el volumen molar correspondiente a este punto se designa como la *temperatura crítica,* la *presión crítica,* y *el volumen crítico* respectivos. Sus valores que son constantes y característicos de cada sustancia, se conocen como *constantes críticas.* Para el agua son las siguientes: $t_c = 374.4°C$, $P_c = 219.5$ atmósferas, y $V_c = 58.7$ cc por mol.

Al calentar el tubo sellado aún ligeramente por encima de la temperatura crítica no hay ninguna evidencia de que existe líquido. La masa total gaseosa permanece en ese estado, independientemente de cuánto se calienta o cuán grande sea la presión externa aplicada. Como los fenómenos descritos en el caso del agua los presentan todos los líquidos, se llega a la conclusión de que ningún líquido existe a tales temperaturas por encima de la crítica bajo cualquier presión que se aplique.

Los fenómenos críticos son reversibles. Cuando el gas en el tubo sellado se enfría debajo de la temperatura crítica, si la presión es suficientemente elevada reaparece el menisco y de nuevo tenemos dos fases: líquido y vapor.

LAS RELACIONES P-V-T EN GASES Y LIQUIDOS

El primer dato completo de las relaciones *P-V-T* de una sustancia en ambos estados, gas y líquido, fueron obtenidos por Andrews[6] en el dióxido de carbono, para ello midió la variación del volumen de CO_2 con la presión a diferentes temperaturas, demostrando que la temperatura crítica del CO_2 es 31°C a una presión crítica de 73 atmósferas.

La figura 1-10 muestra una gráfica presión-volumen del CO_2 a diversas temperaturas constantes, conociéndose cada una de las curvas como *isotermas o líneas isotérmicas.*

Los datos de la gráfica no se deben a Andrews sino a investigadores posteriores. La línea isoterma correspondiente a la temperatura de 48.1°C es análoga la hipérbola exigida por la ley de Boyle y no muestra la mínima presencia de dióxido de carbono líquido aún a las presiones más elevadas alcanzables. Iguales condiciones se logran a 35.5, 32.5 y 31.10°C pero al aplicar la ley de Boyle se observa un error considerable, porque el gas no se comporta idealmente. A 30.98°C, sin embargo, el CO_2 permanece gaseoso únicamente a presiones menores de 73 atmósferas, (línea *ab*). A 73 atmósferas (punto *b*) aparece el primer líquido a la temperatura más alta en que puede observarse el líquido, por lo cual 30.98°C debe ser la temperatura crítica del CO_2. Un incremento posterior en la presión a dicha temperàtura (línea *bE*) muestra únicamente la presencia de líquido y en

[6] Andrews, *Trans. Roy. Soc.,* **159**, 583 (1869).

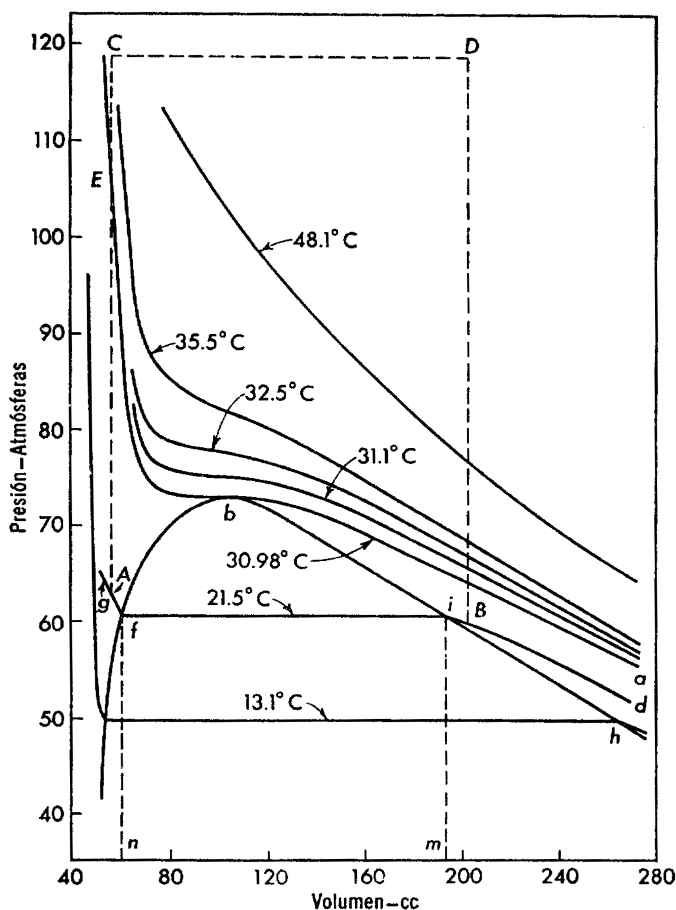


Figura 1-10. Isotermas del CO_2.

consecuencia esta línea representa la compresibilidad del dióxido de carbono líquido a esta temperatura. Debajo de 30.98°C, la conducta del gas en compresión es muy diferente, como se juzga en las isotermas 21.5, 13.1; y a 21.5°C, por ejemplo, existe un solo gas a lo largo de la línea *di*. En *i* aparece líquido, con un volumen específico *n*, y la presión del sistema permanece inalterable mientras coexistan el gas y el líquido. Durante esta etapa, un aumento de la presión produce simplemente una condensación mayor hasta que se alcanza el punto *f*, en donde el gas se condensa totalmente, y entonces una nueva sobre-presión origina compresión en el líquido únicamente, como nos lo enseña la línea *fg*. A temperaturas más bajas, la conducta es análoga a la de 21.5°C, exceptuando las porciones horizontales, que corresponden al intervalo de coexistencia del líquido-vapor, que se hacen más largas a temperaturas más bajas.

De esta explicación es posible concluir, que, en el área situada a la izquierda de la que tiene forma de bóveda y debajo de la línea *bE*, existirá sólo CO_2 líquido; a la derecha de *bE* y del área en forma de cúpula existe únicamente CO_2 gaseoso, mientras que en el interior del área repetidamente citada hay una coexistencia del líquido y vapor.

Todos los gases se comportan análogamente al CO_2 por compresión isotérmica, pero en cada caso las curvas se desplazan de acuerdo con las características y temperatura crítica del gas en cuestión. Así, por ejemplo, la temperatura crítica del helio es $-$ 268°C y el área en forma de bóveda se mueve hacia abajo; en tanto que la temperatura crítica del cloro es de 144°C y el área en forma de bóveda está desplazada hacia arriba respecto a la del CO_2.

EL PRINCIPIO DE CONTINUIDAD DE LOS ESTADOS

Para efectuar nuevas consideraciones teóricas es esencial mostrar que el estado líquido no representa una transición discontinua y aguda del gas, sino más bien una continuación de la fase gaseosa en la región de las atracciones intermoleculares intensas y volúmenes muy pequeños. Nos proponemos lograrlo mediante las consideraciones siguientes: supongamos que se desea convertir el CO_2 líquido a 21.5°C y presión establecida por el punto *A* de la figura 1-10, en gas a igual temperatura y una presión dada por el punto *B*. La forma más fácil de efectuarlo es siguiendo la isoterma de 21.5°C al reducir la presión a lo largo de la línea *AfiB*. Al hacerlo, aparece el gas de repente de manera brusca, y coexiste con el líquido a lo largo de la línea *fi*, hasta que finalmente desaparece todo el líquido al alcanzar el punto *i*. Igual transformación puede realizarse de otra manera. Si se calienta el líquido en *A* manteniendo constante el volumen, el aumento de temperatura conducirá al de la presión y la masa se mueve a lo largo de la línea *AEC*. Tan pronto como el CO_2 se encuentre debajo de la isoterma crítica, punto *E*, el CO_2 es líquido y si lo sobrepasa se hace gas. A la temperatura crítica, como acabamos de ver, el líquido pasa imperceptiblemente a gas en forma continua, y de aquí que al calentar el líquido desde *A* a *C* lo transformamos sin discontinuidad. Una vez el gas en *C* puede expandirse hasta *D* a una presión constante por calentamiento, y entonces se enfría a volumen constante desde *D* a *B*. Por esta serie de operaciones podemos convertir el CO_2 líquido en gas a 21.5°C sin introducir una discontinuidad entre las fases.

La inferencia de este principio de continuidad de los estados es de gran importancia porque sugiere que si tenemos una ecuación de estado satisfactoria en una región de presiones elevadas y temperaturas bajas, dicha ecuación debe aplicarse también a las condiciones que prevalecen en el punto crítico y en el líquido mismo. Veremos a continuación cómo la ecuación de van der Waals satisface todas estas exigencias.

LA APLICACION DE LA ECUACION DE VAN DER WAALS A LAS ISOTERMAS DEL DIOXIDO DE CARBONO

Al sustituir en la ecuación de van der Waals n por la unidad, y los valores de a y b generales por los del CO_2, es decir:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

podemos calcular para una temperatura dada la relación P-V por encima, debajo y en la temperatura crítica. Los resultados de tal cálculo se resumen en la figura 1-11. La gráfica, en general, es análoga a la obtenida experimentalmente. A t_1, por ejemplo, situada encima de la temperatura crítica, la relación P-V corresponde muy aproximadamente a la isoterma de 48.1°C de la figura 1-10. A t_c que es la crítica se observa un ligero salto en a, el punto crítico, que está de acuerdo con la observación. Debajo de la temperatura crítica, el intervalo que determina la coexistencia del líquido y gas está indicado por la línea en forma de S, bcd en t_3, en lugar de por el intervalo de presión constante observada. Por esa razón, y en estricto

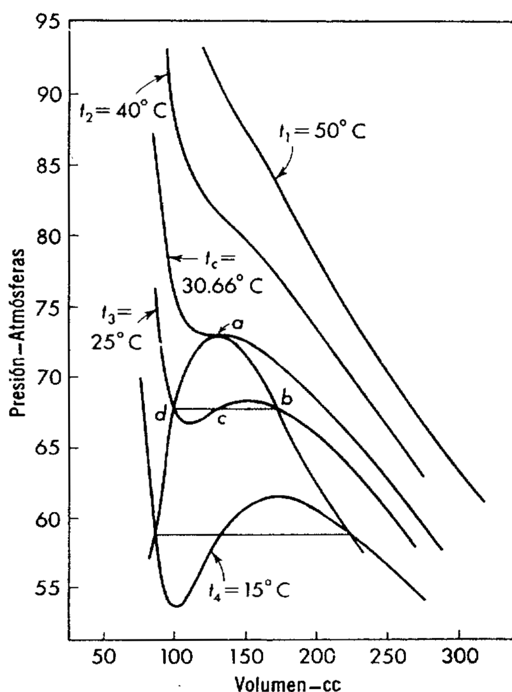


Figura 1-11. Isotermas del CO_2 de acuerdo con la ecuación de van der Waals.

acuerdo con los datos experimentales la ecuación de van der Waals deja que desear. Sin embargo, algunos investigadores han encontrado que por compresión del gas muy cuidadosamente, parte de la curva *bc* puede efectuarse, aunque sólo en condiciones inestables. De manera análoga, si se libera la presión ejercida sobre un líquido de manera lenta, se obtiene de nuevo parte de la curva *cd* pero en condición inestable.

DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE VAN DER WAALS

Si suponemos que la ecuación de van der Waals es aplicable en el punto crítico, sus constantes características para un gas cualquiera podrán calcularse de la manera siguiente. Al expandir y reagrupar los términos de la ecuación tenemos:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$PV^3 - V^2(RT + Pb) + aV - ab = 0$$

y $$V^3 - \left(\frac{RT + Pb}{P}\right)V^2 + \left(\frac{a}{P}\right)V - \left(\frac{ab}{P}\right) = 0 \qquad (73)$$

Esta ecuación es cúbica en V, y para un valor dado de P y T, dará tres soluciones diferentes de V en general, que pueden ser todas reales, o una real y positiva y las otras dos imaginarias. Así la figura 1-11 muestra en t_3, las tres raíces d, c y b, mientras que en t_1 presenta una sola. Sin embargo, en el punto crítico las tres raíces son no sólo reales y positivas sino idénticas e iguales a V_c. De aquí, la diferencia $(V - V_c) = 0$, y en consecuencia,

$$(V - V_c)^3 = 0 \qquad (74)$$

Podemos desarrollar la ecuación (74), según la fórmula del binomio y obtendremos:

$$V^3 - (3\,V_c)V^2 + (3\,V_c^2)V - V_c^3 = 0 \qquad (75)$$

En el punto crítico las ecuaciones (75) y (73) deben ser idénticas. Al comparar e igualar los coeficientes obtendremos:

$$3\,V_c = \frac{RT_c + bP_c}{P_c} \qquad (76)$$

$$3\,V_c^2 = \frac{a}{P_c} \qquad (77)$$

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \qquad (78)$$

De la ecuación (77) se obtiene para a

$$a = 3\,V_c^2 P_c \tag{79}$$

mientras que las ecuaciones (77) y (78) nos dan para el valor de b

$$b = \frac{V_c}{3} \tag{80}$$

Así obtenemos los valores a y b cuando los de P_c y V_c son conocidos, o viceversa.

Ordinariamente el volumen crítico es la constante conocida con menor seguridad, y por esa razón, es preferible calcular a y b a partir de T_c y P_c únicamente, y se logra con facilidad por eliminación de V_c entre las ecuaciones (76) y (80), con lo cual tenemos

$$b = \frac{RT_c}{8\,P_c} \tag{81}$$

De nuevo, entre las ecuaciones (76), (80) y (77) se deduce que a vale:

$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{P_c} \tag{82}$$

También una combinación entre las ecuaciones (76) y (80) nos proporciona el valor de R en función de las constantes, es decir:

$$R = \frac{8}{3}\frac{P_cV_c}{T_c} = 2.67\,\frac{P_cV_c}{T_c} \tag{83}$$

Aunque la ecuación de van der Waals predice un valor de 2.67 para el coeficiente en la ecuación (83), los valores del mismo son generalmente más altos y difieren entre sí en gases diferentes. Así en el caso del helio esa constante vale 3.18, y en el agua es 4.97. Estas diferencias obedecen a las incertidumbres inherentes a la ecuación de van der Waals.

LAS CONSTANTES CRITICAS DE LOS GASES

La tabla 1-8 da los valores de las constantes críticas de algunos gases. En lugar del volumen crítico, se da la densidad crítica; es decir el peso de sustancia en el punto crítico por centímetro cúbico. El volumen crítico se obtiene al dividir el peso molecular de la sustancia por la densidad crítica.

TABLA 1-8. Constantes críticas de los gases

Gas	t_c(°C)	P_c(atm)	d_c(g/cc)
Amoníaco	132.4	111.5	0.235
Argón	−122	48	0.531
Dióxido de carbono	30.98	73.0	0.460
Monóxido de carbono	−139	35	0.311
Cloro	144.0	76.1	0.573
Etano	32.1	48.8	0.21
Alcohol etílico	243.1	63.1	0.2755
Etileno	9.7	50.9	0.22
Helio	−267.9	2.26	0.0693
Hidrógeno	−239.9	12.8	0.0310
Neón	−228.7	25.9	0.484
Oxido nítrico	−94	65	0.52
Nitrógeno	−147.1	33.5	0.3110
Oxígeno	−118.8	49.7	0.430
Propano	96.81	42.01	0.226
Tolueno	320.6	41.6	0.292
Agua	374.4	219.5	0.307

Cailletet y Mathias hallaron que cuando los valores medios de la suma de las densidades del líquido y vapor saturado de la sustancia se grafican contra la temperatura, se obtiene una línea recta, como nos lo muestra la figura 1-12. La ecuación de esta línea es

$$t = A + B\left(\frac{d_l + d_v}{2}\right) \qquad (84)$$

donde d_l es la densidad del líquido a una temperatura cualquiera t, d_v la densidad del vapor saturado a esa temperatura, y A y B constantes evaluadas gráficamente. Una vez que se determina la ecuación, la densidad crítica se puede evaluar para la temperatura crítica $d_v = d_l = d_c$, y la ecuación se reduce a

$$t_c = A + B\left(\frac{2\,d_c}{2}\right) = A + Bd_c \qquad (85)$$

La sustitución de t_c nos da entonces la densidad crítica. Estas densidades se obtienen con mayor seguridad por este procedimiento que por medición directa en el punto crítico.

EL PRINCIPIO DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES

Si sustituimos en la ecuación de van der Waals los valores de a, b y R proporcionados por las ecuaciones (81), (82) y (83), obtenemos

$$\left(P + \frac{3\,V_c^2 P_c}{V^2}\right)\left(V - \frac{V_c}{3}\right) = \frac{8}{3}\,\frac{P_c V_c T}{T_c} \qquad (86)$$

Dividiendo ambos miembros de la ecuación (86) por $P_c V_c$ resulta

$$\left(\frac{P}{P_c} + \frac{3\,V_c^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\,\frac{T}{T_c}$$

ó

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3\,V_r - 1) = 8\,T_r \qquad (87)$$

donde $P_r = P/P_c$; $V_r = V/V_c$ y $T_r = T/T_c$. P_r, V_r y T_r se denominan: *presión, volumen y temperatura reducidas.* La ecuación (87), expresada en función de estas últimas variables, no posee constantes particulares de las distintas sustancias y debe ser aplicable a la generalidad de los líquidos y gases. Se la conoce como una *ecuación reducida de estado.* Su significado físico es que para un valor establecido de T_r y P_r, todos los líquidos y gases deberían poseer igual volumen correspondiente, V_r.

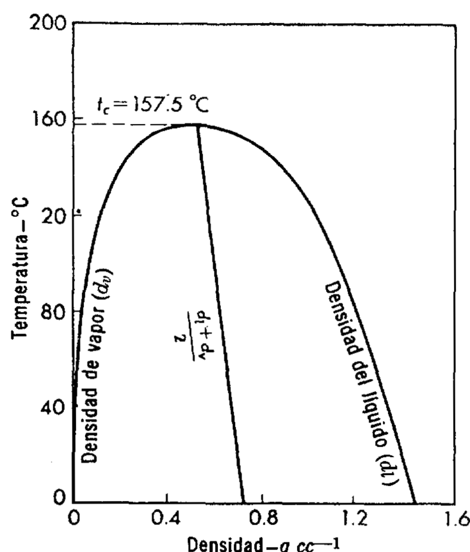


Figura 1-12. Variación lineal de la densidad media de SO_2 con temperatura.

Este principio es sólo parcialmente correcto, y sugiere que es posible obtener una correlación más exacta de los datos experimentales cuando las diversas sustancias están en sus estados correspondientes, es decir a iguales valores de T_r, V_r y P_r. El principio es de uso frecuente y utilidad en termodinámica y en los cálculos de la ingeniería química, muy especialmente

a temperaturas elevadas. Véanse las referencias de Maron y Turnbull,[7] Dodge [8] y Gouq-Jen Su.[9]

LICUEFACCION DE LOS GASES

El método particular empleado depende de la naturaleza del gas. Los vapores de las sustancias que son líquidos en o cerca de la temperatura ambiente y presión atmosférica se condensan simplemente por enfriamiento. Otras sustancias que son líquidas a temperaturas más bajas pueden condensarse bien, sea por presión o por una combinación de enfriamiento y compresión. El enfriamiento reduce considerablemente la presión requerida para la licuefacción como puede verse en la figura 1-10. Con los gases "permanentes" sin embargo, tales como el oxígeno, nitrógeno y helio, la aplicación de la presión no ocasiona licuefacción y es necesario para lograrla recurrir a procedimientos más complicados de enfriamiento, compresión y expansión antes de poder licuar dichos gases.

Para que el proceso que nos ocupa sea factible, un gas debe enfriarse debajo de su temperatura crítica y como éstas son muy bajas, como se puede ver en la tabla 1-8, la licuación de los gases "permanentes" exige un enfriamiento intenso así como una compresión considerable. Para lograr esas temperaturas tan bajas, se utilizan dos principios generales o una combinación de los dos, esto es: a) una expansión adiabática en la cual se toma en cuenta el efecto de Joule-Thomson,[10] y b) se deja enfriar el gas en sí, realizando un trabajo en expansión adiabática contra el pistón. Estos métodos se ilustran en el proceso de Linde y Claude de licuación del aire.

El principio básico de este proceso es el uso del principio a) señalado anteriormente. La figura 1-13 muestra esquemáticamente las etapas del proceso. El aire se comprime primero a unas cien atmósferas, y así se logra la condensación y eliminación de la mayor parte del agua que contiene el aire. El calor producido durante la compresión se elimina al pasar el gas por los serpentines *C*, refrigerados por agua o amoníaco. El gas seco pasa entonces por una espiral de cobre *S*, de la cual se expande a una presión casi igual a la atmosférica mediante una válvula *V*. El gas así enfriado por el efecto de Joule-Thomson pasa por el serpentín de cobre y enfría aún más aquella porción del mismo comprimida entretanto. Al repetir este ciclo varias veces, la temperatura se abate de tal forma que parte del aire condensa y se recoge por el fondo de la cámara *L*, extrayéndose. El resto sin condensar se circula de nuevo.

[7] Maron y Turnbull, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 544 (1942).
[8] Dodge, *Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company. Inc., Nueva York, 1944.
[9] Gouq-Jen Su, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 803 (1946).
[10] Véase el Capítulo 3.

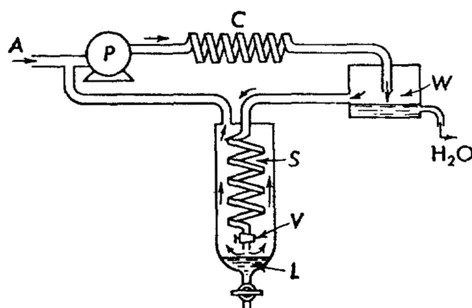


Figura 1-13. Proceso de Linde para la licuefacción del aire.

En el proceso de Claude, el gas, en vez de expandirse libremente, es forzado a realizar un trabajo contra un pistón que lo confina; como está aislado adiabáticamente, dicho trabajo se realiza a expensas de la energía interna y en consecuencia se enfría. El trabajo logrado se puede utilizar para operar compresoras.

Los gases fácilmente licuables, como el SO_2, amoníaco, cloruro de metilo y dicloro-difluorometano (freón) se usan en la refrigeración y aire acondicionado, y en el laboratorio se emplean otras sustancias refrigerantes tales como el hielo, aire líquido, hidrógeno líquido y mezclas de "hielo seco" (dióxido de carbono sólido) y alcohol, éter o acetona. Con estas mezclas se alcanzan temperaturas de -80 a -90°C. El aire líquido da temperaturas de -180° y el hidrógeno líquido hasta de -250°C.

VISCOSIDAD

Gases y líquidos poseen una propiedad conocida como viscosidad, que se define como la resistencia que una parte del flúido ofrece al desplazamiento de la otra. La viscosidad se produce por efecto de corte de una capa de flúido al deslizarse sobre otra, y es muy distinta de la atracción intermolecular. Puede pensarse que está causada por la fricción interna de las moléculas y está presente tanto en los gases ideales como en los reales y líquidos.

Para definir la viscosidad, supongamos que un líquido se estratifica en capas o planos moleculares. Designemos al área de cada plano por A, y por dy la distancia interplanar. Supongamos además que cada uno de los planos se mueve a la derecha con las velocidades v_1, v_2, etc., donde cada valor de esta sucesión es mayor que el precedente según el incremento dv. El flujo que tiene lugar así se denomina laminar, y es diferente del turbulento en el cual no se conserva el paralelismo de los planos. En el flujo laminar la fuerza requerida para mantener una diferencia de velocidad estacionaria dv entre dos planos paralelos cualesquiera es directamente pro-

porcional a A y dv, y es inversamente proporcional a dy. En consecuencia

$$f = \eta A \left(\frac{dv}{dy}\right) \tag{88}$$

donde η es una constante de proporcionalidad llamada coeficiente de viscosidad del flúido. La cantidad dv/dy en la ecuación (88) se refiere a la velocidad de corte G, mientras que f/A, fuerza por unidad de área se denomina fuerza de corte, F. En función de F y G la ecuación (88) se transforma en

$$\eta = \frac{F}{G} \tag{89}$$

Tanto la ecuación (88) como la (89) pueden tomarse como expresiones que definen η.

El coeficiente de viscosidad resulta así como la fuerza requerida para mover una capa de flúido con una diferencia de velocidad de un centímetro por segundo respecto a otra capa situada a un centímetro de separación. Aunque la fuerza f puede variar con las condiciones experimentales, el coeficiente de viscosidad es una cantidad física característica de cada flúido. En el sistema cgs, la viscosidad se expresa en *poises,* siendo éste el coeficiente que requiere una fuerza de una dina cuando A, dv y dy son todas la unidad en la ecuación (88). Como esta unidad es bastante grande, las viscosidades de los gases se expresan en *micropoises,* es decir 10^{-6} poises, mientras que las de los líquidos se dan en poises o centipoises, es decir 10^{-2} poises.

VISCOSIDAD DE LOS GASES

La viscosidad de los gases se mide por diversos métodos, alguno de los cuales se describirán en la sección siguiente. Los resultados enseñan que los coeficientes de viscosidad de los gases se *incrementan* con el aumento de temperatura. Así en el cloro a una atmósfera de presión es de 132.7 micropoises a 20°C, 167.9 a 100°C y 208.5 a 200°C. De nuevo, aunque es casi independiente de la presión a temperaturas bajas, no sucede lo mismo a presiones elevadas. Por ejemplo, para el CO_2 a 35°C y una atmósfera de presión $\eta = 156$ micropoises, pero a 80 atmósferas y la misma temperatura $\eta = 361$ micropoises.

La teoría cinética de los gases atribuye la viscosidad a una transferencia de momento desde un plano en movimiento al otro. Consideraciones de esta transferencia de momento, entre los planos de flujo nos muestran que para los gases ideales está relacionado con la densidad del gas ρ, el camino libre medio l, y la velocidad promedio de las moléculas de gas v por la ecuación:

$$\eta = \frac{1}{3} vl\rho \tag{90}$$

Como el camino libre medio varía inversamente con la densidad del gas, se debe concluir que la viscosidad de un gas ideal debe ser independiente de la densidad y de ahí también, de su presión. Esta deducción se ha confirmado a presiones relativamente bajas.

La ecuación (90) puede emplearse para calcular el camino libre medio directamente de los coeficientes de viscosidad. Para hacer esto necesitamos sólo sustituir el valor de v desde la ecuación (43), en cuyo caso l resulta

$$
\begin{aligned}
l &= \frac{3\,\eta}{v\rho} = \frac{3\,\eta}{0.921\,\rho\sqrt{3\,RT/M}} \\
&= \frac{1.88\,\eta}{\rho\sqrt{RT/M}}
\end{aligned}
\tag{91}
$$

Una vez hallado l, se puede insertar en la ecuación (48) y obtener el diámetro molecular σ del gas en cuestión.

LA VISCOSIDAD DE LOS LIQUIDOS

Los líquidos exhiben una resistencia a fluir mucho mayor que los gases y por consiguiente tienen unos coeficientes de viscosidad mayores. En los gases dichos coeficientes se incrementan con la temperatura, mientras que los de la mayoría de los líquidos disminuyen. De nuevo, la viscosidad es independiente de la presión en los gases cuando se trabaja a moderadas presiones pero en los líquidos no sucede así sino que hay un aumento de la viscosidad con el aumento de la presión.

La mayoría de los métodos empleados en la determinación de viscosidades se basa en las ecuaciones de Poiseuille o Stokes. La primera de estas dos ecuaciones es

$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{8\,LV} \tag{92}$$

donde V es el volumen del líquido de viscosidad η que fluye en el tiempo t por un tubo capilar de radio r y longitud L bajo una presión de P dinas por centímetro cuadrado. Esta ecuación ha sido verificada repetidamente. Cuando se emplea en los líquidos no es necesario medir todas las cantidades indicadas si se conoce la viscosidad de algún líquido de referencia con seguridad.

Si medimos el tiempo de flujo de un mismo volumen de dos líquidos diferentes por el mismo capilar, entonces de acuerdo con la ecuación de Poiseuille la relación de los coeficientes de viscosidad de los líquidos estará dada por

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\pi P_1 r^4 t_1}{8\,LV} \cdot \frac{8\,LV}{\pi P_2 r^4 t_2} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2}$$

Como las presiones P_1 y P_2 son proporcionales a las densidades de los dos líquidos ρ_1 y ρ_2, podemos escribir también

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \tag{93}$$

en consecuencia, una vez que ρ_1, ρ_2 y η_2 se conocen, la determinación de t_1 y t_2 permiten el cálculo del coeficiente de viscosidad, η_1, del líquido bajo consideración.

Las cantidades t_1 y t_2 se determinan más convenientemente con un viscosímetro de Ostwald, figura 1-14. Se introduce una cantidad definida de líquido en el viscosímetro inmerso en un termostato y se le arrastra por succión al bulbo B hasta que el nivel del líquido se halle por encima de la

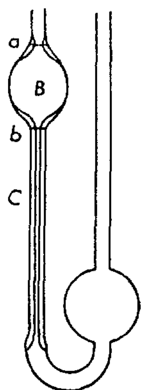


Figura 1–14. Viscosímetro de Ostwald.

marca a. Entonces se permite la salida del líquido y se mide el tiempo necesario para que el líquido descienda de a hasta b. Se limpia el viscosímetro, se agrega el líquido de referencia y se repite la operación totalmente. De esta manera tan simple se obtienen t_1 y t_2 y se calcula la viscosidad del líquido mediante la ecuación (93).

La ley de Stokes está relacionada con la caída de los cuerpos libres a través del fluido. Cuando un cuerpo *esférico* de radio r y densidad ρ cae por acción de la gravedad a través de un flúido de densidad ρ_m, sobre el mismo actúa la fuerza gravitacional f_1,

$$f_1 = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_m)g \tag{94}$$

donde g es la aceleración de la gravedad. Esta fuerza, que tiende a acelerar el movimiento del cuerpo que cae en un fluido, se halla opuesta por las de fricción del medio, que se incrementan con el aumento de la velocidad del

cuerpo que cae. Llega el momento en que se alcanza una velocidad uniforme de caída para la cual las fuerzas de fricción se hacen iguales a la gravitacional y entonces el cuerpo sigue cayendo con una *velocidad constante v.* Sir George G. Stokes demostró que para un cuerpo esférico cayendo bajo las condiciones de una velocidad uniforme constante, la fricción f_2, está dada por

$$f_2 = 6\,\pi r \eta v \qquad \textbf{(95)}$$

Igualando las fuerzas gravitacionales y las de fricción vemos que

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_m)g = 6\,\pi r \eta v$$

$$\eta = \frac{2\,r^2(\rho - \rho_m)g}{9\,v} \qquad \textbf{(96)}$$

Esta ecuación, conocida como la *ley de Stokes,* es aplicable a la caída de cuerpos esféricos en todos los tipos de fluidos con tal de que el radio del cuerpo que cae, r, sea grande comparado con la distancia entre las moléculas del fluido. Cuando r es menor que la distancia entre las moléculas hay una tendencia del cuerpo que cae a "descender" y la ecuación no se aplica.

La ley de Stokes es la base de un viscosímetro de esfera que cae. Este consta de un tubo cilíndrico vertical lleno del líquido en estudio y sumergido en un termostato a la temperatura deseada. Una bala de acero de densidad ρ, y un diámetro adecuado para lograr una velocidad de caída pequeña se deja caer a través del cuello del tubo, y se mide con un cronómetro el tiempo de caída entre las marcas. Si se repite el proceso con un líquido de densidad y viscosidad conocida, entonces la ecuación (96) nos da para el cociente de las dos viscosidades

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{(\rho - \rho_{m_1})t_1}{(\rho - \rho_{m_2})t_2} \qquad \textbf{97)}$$

Por esa razón, si conocemos una de las viscosidades, la densidad de la bala y las de los dos líquidos, se puede calcular la viscosidad del líquido en estudio por medio de la ecuación (97) con los valores observados de t_1 y t_2.

En conexión con la viscosidad se emplea frecuentemente la *fluidez.* Esta, designada por ϕ, es simplemente el valor recíproco de la viscosidad, es decir $\phi = 1/\eta$.

La tabla 1–9 nos da los coeficientes de viscosidad, en centipoises, de varios líquidos a distintas temperaturas. Con muy pocas excepciones (como el caso del dióxido de carbono líquido a baja temperatura), la viscosidad de un líquido disminuye con el aumento de temperatura. Se han pro-

TABLA 1-9. Coeficientes de viscosidad de los líquidos (Centipoises)

Líquido	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C
Benceno	0.912	0.652	0.503	0.392	0.329
Tetracloruro de carbono	1.329	0.969	0.739	0.585	0.468
Alcohol etílico	1.773	1.200	0.834	0.592	—
Eter etílico	0.284	0.233	0.197	0.140	0.118
Mercurio	1.685	1.554	1.450	1.367	1.298
Agua	1.792	1.002	0.656	0.469	0.357

puesto varias ecuaciones para representar η como una función de T, de la cual la más simple es

$$\log \eta = \frac{A}{T} + B \tag{98}$$

A y B son constantes, y T es la temperatura absoluta. Esta ecuación se cumple satisfactoriamente para gran número de líquidos.

REFERENCIAS

1. B. F. Dodge, *Chemical Engineering Thermodynamics,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1944.
2. H. S. Green, *The Molecular Theory of Fluids,* Interscience Publishers Inc., Nueva York, 1952.
3. J. O. Hirshfelder, C. F. Curtis y R. B. Bird, *The Molecular Theory of Gases and Liquids,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1954.
4. E. Kennard, *Kinetic Theory of Gases,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1938.
5. C. J. Pings y B. H. Sage, "Equations of State," *Ind. Eng. Chem.,* **49,** 1315 (1957).
6. H. S. Taylor y S. Glasstone, *A Treatise on Physical Chemistry,* D. Van Nostrand Company, Inc., Nueva York, 1951, Vol. II.
7. A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1959, capítulo 12.

PROBLEMAS

Nota: A menos que se indique lo contrario, debemos suponer que los gases de los problemas siguientes son ideales.

1. Cuatro gramos de metano a 27.0°C y presión de 2.50 atmósferas ocupan un volumen de 2.46 litros. Calcular el valor de la constante de los gases R en cc-atm grado^{-1} mol^{-1}.

2. Dos gramos de oxígeno se encuentran encerrados en un recipiente de dos litros a una presión de 1.21 atm. ¿Cuál es la temperatura del gas en grados centígrados? *Respuesta:* 200°C.

3. Cierto gas ocupa un volumen de 6 litros bajo una presión de 720 mm de Hg, a 25°C. ¿Qué volumen ocupará este gas bajo las condiciones tipo de temperatura y presión?

4. A 0°C y bajo una presión de 1000 mm de Hg. un peso dado de N_2 ocupa un volumen de un litro. A − 100°C el mismo peso de gas a la misma presión ocupa un volumen de 0.6313 litros. Calcule el valor del cero absoluto en grados centígrados, y dé razones acerca de la diferencia observada entre aquél y el aceptado.

Respuesta: −271.2°C.

5. Hallar la densidad del gas amoníaco a 100°C cuando está encerrado a una presión de 1600 mm de Hg.

6. Suponiendo que el aire seco contiene 79% de N_2 y 21% de O_2 en volumen, calcular la densidad del aire húmedo a 25°C y una atmósfera de presión cuando la humedad relativa es 60%. El vapor de agua tiene una presión de 23.76 mm de Hg a dicha temperatura.

Respuesta: 1.171 g/litro.

7. La composición de una mezcla de gases en porcentaje en volumen es 30% de N_2, 50% de CO, 15% de H_2 y 5% de O_2. Calcular el porcentaje en peso de cada gas de la mezcla.

8. (a) Hallar el peso del gas helio necesario para llenar un balón cuya capacidad es 1,000,000 de litros a una atmósfera de presión y 25°C. (b) ¿Cuál será la capacidad de ascenso de este balón en gramos por litro en el aire cuya composición se señaló en el problema 6? (c) ¿Cuál será su capacidad total de ascenso, en kilogramos?

9. A 27°C, 500 cc de H_2, medidos a una presión de 400 mm de Hg y 1000 cc de N_2, medidos bajo una presión de 600 mm de Hg se colocan dentro de un frasco evacuado de dos litros de capacidad. Calcúlese la presión resultante.

Respuesta: 400 mm de Hg.

10. Hallar la presión total ejercida por dos gramos de etano y tres gramos de dióxido de carbono contenidos en una vasija de 5 litros, a la temperatura de 50°C.

11. El tiempo necesario para que cierto volumen de N_2 se difunda por un orificio es de 35 segundos. Calcular el peso molecular de un gas que precisa 50 segundos para difundir por el mismo orificio bajo idénticas condiciones.

Respuesta: 57.15 g/mol.

12. Compárense los tiempos de difusión por un orificio dado, y bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, de los gases H_2, NH_3 y CO_2 relativas a la del N_2.

13. Por medio de una bomba de vapor de mercurio se logra un vacío de 10^{-7} mm de Hg con cierto aparato. Calcular el número de moléculas que aún permanecen en un cc del aparato a 27°C.

Respuesta: 3.24×10^9.

14. ¿Cuál es la energía cinética total de traslación en ergios de dos moles de un gas perfecto a 27°C? ¿En calorías?

15. Calcular la raíz cuadrada media de la velocidad en centímetros por segundo de las moléculas del N_2 a 27°C. Repetir el cálculo cuando la temperatura es 127°C.

16. Calcular la velocidad cuadrática media, promedio y más probable expresándolas en centímetros por segundo, para las moléculas de H_2 a 0°C.

17. El diámetro de la molécula de CO es 3.19×10^{-8} cm. A 300°K y una presión de 100 mm de Hg, ¿cuál será (a) el número de colisiones por centímetro cúbico por segundo; (b) el número de colisiones bimoleculares; y (c) el camino libre medio del gas

Respuesta: (a) 2.23×10^{27}; (b) 1.12×10^{27}; (c) 6.87×10^5 cm.

18. Repetir los cálculos propuestos en el problema 17 para la misma temperatura pero una presión de 200 mm de Hg. ¿Cuán pronunciado es el efecto de la presión en las cantidades buscadas?

19. Repetir los cálculos propuestos en el problema 17 para una presión de 100 mm de Hg, y una temperatura de 600°K. ¿Cuál es la influencia de la temperatura en las cantidades calculadas?

20. Mediante la ecuación de van der Waals hállese la temperatura a la cual 3 moles de SO_2 ocupan un volumen de 10 litros a la presión de 15 atmósferas.
Respuesta: 350°C.

21. (a) Usando la ecuación de van der Waals, calcular la presión producida por 100 g de CO_2 contenidos en un volumen de 5 litros a 40°C. (b) Compare este valor con el calculado usando la ley de los gases ideales.

22. A 0°C y bajo una presión de 100 atm el factor de compresibilidad del O_2 es 0.927. Calcular el peso de O_2 necesario para llenar un cilindro de gas de 100 litros de capacidad bajo las condiciones dadas.

23. Utilizando la ecuación explícita en volumen de Beattie-Bridgeman, calcúlese la densidad en gramos por centímetro cúbico del N_2 a 0°C y 100 atm de presión. *Respuesta:* 0.127 g/cc.

24. Utilizando los coeficientes viriales de la tabla 1–4, determínese analíticamente la presión a la que en la gráfica de PV contra P correspondiente al N_2 a − 50°C presenta un mínimo.

25. Mediante la ecuación de Kamerlingh Onnes, hallar los factores de compresibilidad del CO a −50°C y presiones de 10, 100 y 1000 atmósferas.
Respuesta: a 10 atm, $z = 0.981$.

26. Los siguientes datos fueron tomados en la determinación del peso molecular de cierto gas por el método de Regnault:

Peso del bulbo vacío	=	42.5050 g
Peso del bulbo + gas	=	43.3412 g
Peso del bulbo + H_2O	=	365.31 g
Temperatura	=	25°C
Presión (corregida)	=	745 mm

Hallar el peso molecular del gas.

27. En un experimento por el método de Victor Meyer de determinación del peso molecular del alcohol etílico se obtuvieron los siguientes datos:

Peso del líquido tomado	=	0.1211 g
Volumen del aire medido sobre agua	=	67.30 cc
Temperatura	=	28.0° C
Presión atmosférica	=	755.2 mm de Hg (corregida)
Presión de vapor del agua a 28°C (de las tablas)	=	28.3 mm de Hg

De estos datos (a) calcular el peso molecular del alcohol, y (b) comparar el resultado con el calculado a partir de los pesos atómicos.
Respuesta: (a) 46.5 g/mol.

28. El análisis elemental de un compuesto dio el siguiente resultado: C, 39.98%; H, 6.72%; y O, 53.30%. En una determinación por el método de Victor Meyer 0.1510 g del compuesto vaporizado desplazaban 33.8 cc de aire medido a 25°C sobre H_2O a una presión barométrica de 745 mm. Calcular (a) la fórmula empírica, (b) el peso molecular aproximado, y (c) la fórmula molecular del compuesto.

29. Una muestra de vapor que pesa 0.180 g ocupa un volumen de 53.1 cc a 27°C y 760 mm de presión (corregida). La presión crítica del vapor es 47.7 atm, mientras la temperatura crítica es 288.5°C. Mediante la ecuación de Berthelot

calcular el peso molecular del vapor y compararlo con el obtenido mediante la ley de los gases ideales.

30. Las densidades del CH_4 a 0°C fueron medidos a diversas presiones obteniéndose los resultados siguientes:

Presión (atmósferas)	Densidad (g/litro)
¼	0.17893
½	0.35808
¾	0.53745
1	0.71707

Hallar el peso molecular exacto del CH_4. *Respuesta:* 16.03 g/mol.

31. ¿Cuánto calor será necesario para elevar la temperatura de 3 moles de hielo desde 0°C a 100°C (a) a volumen constante y (b) a presión constante?

32. Utilizando la tabla 1-4, hallar la temperatura de Boyle del monóxido de carbono.

33. (a) Calcular las constantes de van der Waals del C_2H_6 a partir de las temperaturas críticas y presiones de la tabla 1-8. (b) Usando las constantes así calculadas hallar la presión ejercida por 10 g de C_2H_6 cuando se hallan contenidos en un frasco de un litro a la temperatura de 13°C.

Respuesta: (b) 7.39 atm.

34. Las constantes de van der Waals para el HCl son $a = 3.67$ atm-litro^2 mol^{-2}, y $b = 40.8$ cc mol^{-1}. Hallar las constantes críticas de esta sustancia.

35. Una forma modificada de la ecuación de van der Waals (Berthelot) es

$$\left(P + \frac{n^2\alpha}{TV^2}\right)(V - n\beta) = nRT$$

donde todos los términos tienen su significado usual, y α y β son constantes. Deducir las expresiones de α, β y R en función de las constancias críticas.

36. Calcular la densidad crítica del alcohol metílico desde los datos siguientes

t°C	P (atm)	$d_{\text{liq.}}$ (g/cc)	$d_{\text{vap.}}$ (g/cc)
150	13.57	0.6495	0.01562
225	61.25	0.4675	0.1003

La temperatura crítica es 240.0°C.

37. Comparar las presiones reducidas del N_2 y NH_3 cuando cada uno ejerce una presión de 100 atmósferas. *Respuesta:* N_2: 2.99; NH_3: 0.90.

38. Comparar las temperaturas reducidas del etileno y el H_2 a 27°C.

39. Hallar la ecuación reducida de estado correspondiente a la ecuación de van der Waals modificada dada en el problema 35.

40. La ecuación de estado de un líquido da el volumen como una función de la temperatura y presión. Más aún, el coeficiente térmico de expansión, α, está definida como

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

mientras el coeficiente de compresibilidad, β, lo está por

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

En el supuesto de que α es independiente de la temperatura y β de la presión, deducir la expresión de V en función de T y P.

41. (a) Para el benceno líquido $\alpha = 1.24 \times 10^{-3}$ grado^{-1} a 20°C y una atm de presión. Usando la ecuación obtenida en el problema 40 y considerando que α es independiente de la temperatura, hallar el cambio de porcentaje en volumen de una muestra de benceno que se calienta a una atm de presión desde 20° a 50°C. (b) ¿Cuál sería el cambio de porcentaje en volumen de un gas ideal calentado en el mismo intervalo a presión constante?

Respuesta: (a) 3.8%; (b) 10.2%.

42. (a) Para el benceno líquido $\beta = 9.30 \times 10^{-5}$ atm^{-1} a 20°C y 1 atm de presión. Mediante la ecuación derivada en el problema 40 y suponiendo que β sea independiente de la presión, hallar el porcentaje en volumen de una muestra de benceno que se comprime de 1 a 11 atmósferas. (b) ¿Cuál sería el cambio de porcentaje en volumen de un gas ideal comprimido en el mismo intervalo de presión a temperatura constante?

43. Supongamos que una muestra de benceno inicialmente a 20°C y 1 atm de presión se somete a una presión de 11 atmósferas y una temperatura de 50°C. Si α y β son constantes, hallar el cambio del porcentaje en volumen del benceno. (b) ¿Para un gas ideal cuál sería el cambio anterior?

44. El coeficiente de viscosidad del Cl_2 gaseoso a una atm y 20°C es 147.0 micropoises. Hallar el diámetro molecular del cloro.

Respuesta: 4.30 10^{-8} cm.

45. Consideremos dos capas paralelas de NH_3 gaseoso, una de área grande y estacionaria y otra de 10 cm^2 desplazándose una distancia fija de 1×10^{-6} cm sobre la primera. ¿Qué fuerza en dinas se requerirá para mantener la película superior moviéndose con una velocidad de 5 cm por segundo cuando la presión del gas es 10 mm de Hg y la temperatura es 300°K? El diámetro molecular del NH_3 es 3×10^{-8} cm.

46. Un gas cuya viscosidad es de 200 micropoises fluye por un tubo capilar de 2 mm de diámetro y 2 metros de longiutd. Si 5 litros pasan por el tubo cada 10 segundos, ¿cuál debe ser la presión al iniciar la salida del gas que fluye?

Respuesta: 5.09×10^5 dinas/cm^2.

47. El tiempo de flujo del agua por un viscosímetro de Ostwald es 1.52 minutos. Para el mismo volumen de un líquido orgánico de densidad 0.800 g/cc el tiempo es 2.25 minutos. Hallar la viscosidad del líquido relativa a la del agua y su valor absoluto en milipoises, siendo la temperatura de 20°C.

48. Una bala de acero de 7.90 g/cc de densidad y 4 mm de diámetro requiere 55 segundos para caer una distancia de 1 metro a través de un líquido de densidad 1.10 g/cc. Calcular la viscosidad del líquido en poises.

49. Una esfera de radio 5×10^{-2} cm y densidad de 1.10 g/cc cae a velocidad constante por un líquido de densidad 1.00 g/cc y viscosidad de 1.00 poise. ¿Cuál es la velocidad de la esfera?

Respuesta: 5.45×10^{-2} cm/seg.

50. Supongamos que todas las condiciones dadas en el problema 49 se conservan, a excepción de la densidad de la esfera que ahora es 0.90 g/cc. ¿Cuál es la velocidad de la esfera del caso? Explicar el significado del resultado.

51. Usando los datos para los coeficientes de viscosidad del C_2H_5OH como una función de la temperatura dados en la tabla 1-9, hallar las constantes *A* y *B* para esta sustancia mediante la ecuación (98).

2

EL ESTADO SOLIDO

Los sólidos difieren de los líquidos y gases por poseer volumen y forma definida. La estabilidad geométrica de un sólido no se debe a una diferencia de compactación entre estados, puesto que la densidad de una sustancia puede ser menor para un sólido que el líquido correspondiente, como acontece con el caso del hielo y el agua. Más bien, la forma definida de un sólido debe relacionarse con el hecho de poseer unidades estructurales, es decir, en lugar del movimiento libre de las moléculas de un gas o líquido, están confinadas a posiciones definidas de equilibrio dentro del cristal del sólido, alrededor de las cuales las partículas pueden vibrar pero no abandonarlas fácilmente.

Las sustancias sólidas se clasifican con frecuencia en *cristalinas* o *amorfas*. Un sólido cristalino es aquel en que las unidades estructurales constituyentes se disponen según una configuración geométrica definida característica de la sustancia. Las amorfas, por otra parte, aunque poseen muchos atributos de un sólido, como la forma definida, rigidez y dureza, no muestran un agrupamiento configuracional definido, por esa razón no se consideran verdaderos sólidos, sino líquidos muy sobre enfriados de viscosidad muy elevada. Más aún, las sustancias tales como el hielo, cloruro de sodio o naftaleno funden marcadamente a una temperatura constante y definida, mientras que las amorfas como el vidrio o el asfalto lo hacen de un modo gradual y en un intervalo de temperatura amplio. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, una sustancia amorfa adquiere características cristalinas, como sucede con el vidrio que puede cristalizar cuando permanece largo tiempo en reposo o por calentamiento. De nuevo, el hule natural al ser

estirado exhibe un modelo definido al examen con rayos X, lo cual es una indicación de que se ha originado un agrupamiento configuracional definido.

CRISTALIZACION Y FUSION

Al enfriar, a presión constante, un líquido puro experimenta un decremento en la energía de traslación promedio de sus moléculas, y de aquí que su temperatura desciende hasta alcanzar el punto de congelamiento, en el cual las fuerzas de atracción vencen a la energía de traslación y las moléculas se ven obligadas a acomodarse en una configuración geométrica característica de cada sustancia. Cuando comienza la cristalización se desprende calor que impide un nuevo descenso de la temperatura que así permanece invariable en tanto ambas fases se hallan presentes. La remoción de nuevo calor origina simplemente la cristalización de otras masas líquidas, hasta lograr la solidificación total; únicamente entonces la temperatura comienza a descender por enfriamiento. Se denomina *calor de cristalización* a la cantidad de calor desprendido por mol de sustancia.

La fusión es el proceso inverso de la cristalización. Al calentar un sólido puro, incrementa su energía de vibración, hasta que en el punto de fusión algunas partículas vibran con suficiente energía para vencer las fuerzas de confinamiento, y entonces el sólido funde. Para una presión establecida la temperatura de fusión es la *misma* que la de cristalización y para que aquella se efectúe en toda la masa hemos de suministrar calor que compense la pérdida debida a las partículas con elevada energía. Se denomina *calor de fusión* a la cantidad *absorbida* necesaria para realizar la transición de un mol del estado sólido al líquido, y esa cantidad es igual y de signo contrario al calor de cristalización de la sustancia.

CRISTALOGRAFIA

Es la rama de la ciencia que trata de la geometría, propiedades y estructura de las sustancias cristalinas. Concierne a la cristalografía geométrica el estudio de los agrupamientos espaciales externos de los planos cristalinos y forma geométrica de los cristales, y se basa en las tres leyes fundamentales siguientes: (a) ley de la constancia de los ángulos interfaciales; (b) ley de la racionalidad de los índices, y (c) ley de simetría.

La ley de la constancia de los ángulos interfaciales establece que para una sustancia dada, las caras correspondientes a los planos que forman la superficie externa de un cristal intersectan en un ángulo definido, y este permanece constante sin importar como desarrollan las caras que comúnmente lo hacen en forma desigual en tamaño y forma, pero el ángulo de intersección de dos caras correspondientes es siempre la misma para cualquier cristal de la misma sustancia.

Es posible elegir, para un cristal, una terna de ejes coordenados de forma que las caras del cristal los intersecten a una distancia definida del origen, o bien sean paralelos a alguno de ellos, en cuyo caso su intersección es en el infinito. Haüy, en el año 1784, propuso la ley de racionalización de los índices o parámetros que establece la posibilidad de elegir a lo largo de tres ejes de coordenadas distancias unitarias (a, b, c), no forzosamente iguales entre sí, tales que las intersecciones de un plano cualquiera del cristal están dadas por $(ma{:}nb{:}pc)$, donde m, n y p son números enteros cualquiera incluso infinito, o fracciones de los números enteros. Esta ley se ilustra a continuación con los datos de un mineral de topacio, $Al_2(FOH)_2SiO_4$ para el cual cuatro planos distintos tienen los parámetros siguientes

1. $m = 1$	$n = 1$	$p = 1$
2. $m = 1$	$n = 1$	$p = \infty$
3. $m = 1$	$n = 1$	$p = {}^2/_3$
4. $m = 2$	$n = 1$	$p = \infty$

y de aquí que sus razones de intersección son

1. $a{:}b{:}c$
2. $a{:}b{:}\infty\, c$
3. $a{:}b{:}{}^2/_3\, c$
4. $2\,a{:}b{:}\infty\, c$

Cualquier plano particular está caracterizado por estas razones que se emplean para representarlo. Los coeficientes de a, b y c se denominan *índices de Weiss* del plano. Sin embargo, estos índices son de uso embarazoso y se han reemplazado por los de Miller, que se obtienen tomando los valores recíprocos de los coeficientes de Weiss y multiplicándolos por el número menor que transforma todos los recíprocos en números enteros. Así un plano cuya notación de Weiss está dada por $a{:}b{:}\infty c$, se transforma en la de Miller $a{:}b{:}0\,c$, o bien simplemente en (110), porque el orden a, b, c se sobrentiende; análogamente una cara $a{:}\infty b{:}\frac{1}{4}\,c$ nos da (104). El estudiante puede verificar como ejercicio que los cuatro planos del topacio mencionados con anterioridad son (111), (110), (223) y (120) según la notación de Miller para las caras cristalinas.

La tercera ley cristalográfica establece simplemente que todos los cristales de la misma sustancia poseen los mismos elementos de simetría, de la cual existen tres tipos posibles. Primero, si un cristal se divide por un plano imaginario que pasa por su centro, en dos mitades iguales entre sí que son la una imagen de la otra, se dice entonces que el cristal posee un *plano de simetría*. Segundo, un cristal tiene una *línea de simetría* si es posible dibujar una línea imaginaria que pase por su centro de manera que al hacerlo girar 360°, el cristal aparece sin cambio dos, tres, cuatro o seis veces, y en

función de este grado de repetición se dice que posee un eje de simetría binario, ternario, cuaternario o senario. Finalmente, el cristal posee un centro de simetría si cada cara tiene otra idéntica en el lado opuesto de este centro. El número total de planos, líneas y centros de simetría que poseen un cristal se denomina *elementos de simetría.*

LOS SISTEMAS CRISTALINOS

Existen 230 formas cristalinas posibles, y han sido observadas prácticamente todas ellas. En base a su simetría estas 230 formas se agrupan en 32 clases, que a su vez están incluidas en seis sistemas. Todos los cristales que pertenecen a un sistema particular se caracterizan por el hecho de que aunque a veces carecen de algún elemento de simetría, se hallan referidos a un conjunto particular de ejes cristalográficos que difieren de un sistema a otro en longitud e inclinación entre sí. La tabla 2-1 enumera a los seis sistemas cristalinos, sus características axiales, la simetría *máxima* que es de esperar en cada sistema y algunos ejemplos de sustancias que cristalizan en varios sistemas. Si el estudiante desea una discusión de las diversas formas geométricas que corresponden a cada sistema, debe consultar los tratados existentes sobre el tema.[1]

Las formas elementales como el cubo, octaedro y dodecaedro, figura esta última que posee doce caras de rombo, pertenecen todas al sistema regular y poseen una simetría máxima. De menor simetría pero perteneciente al mismo sistema es el tetraedro.

PROPIEDADES DE LOS CRISTALES

En el caso de los gases, líquidos y sólidos amorfos no sometidos a esfuerzos, las propiedades como el índice de refracción, coeficiente de expansión térmica, conductividad térmica y eléctrica y velocidad de solubilidad son independientes de la dirección. Lo mismo es cierto para las sustancias que cristalizan en el sistema regular que por las razones expuestas se les denomina *isotrópicas.* Sin embargo, para las sustancias que cristalizan en otros sistemas, las propiedades enumeradas arriba varían según los ejes en que se efectúan las observaciones y por esa razón se denominan *anisotrópicas;* para tales sustancias los coeficientes de expansión térmica no sólo pueden diferir con la dirección sino hacerse positivos en una y negativos en otra, como sucede con el yoduro de plata. De nuevo, los sólidos anisotrópicos exhiben más de un índice de refracción para el mismo cristal. Desde el punto de vista óptico, las sustancias anisotrópicas se dividen en *uniaxiales* y *biaxiales.* Los cristales uniaxiales que abarcan a los sistemas tetragonal

[1] Véase Kraus, Hunt, y Ramsdell, *Mineralogy,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1951.

TABLA 2-1. Los sistemas cristalinos y sus características.

Sistema	Características axiales	Simetría máxima	Ejemplos
1. Regular (cúbico o isométrico)	Tres ejes en un ángulo recto. Distancias unidad: $a = b = c$	Nueve planos Trece ejes	NaCl KCl Alumbres Diamante CaF_2 (Espato de flúor)
2. Tetragonal	Tres ejes en ángulo recto, sólo dos ejes iguales. Distancias unidad: $a = b \neq c$	Cinco planos Cinco ejes	TiO_2 (Rutilo) $ZrSiO_4$ (Zircón) SnO_2 (Casiterita)
3. Hexagonal	Dos ejes de igual longitud en un plano haciendo un ángulo de 120° entre sí, y un tercer eje en ángulo recto a los anteriores, de longitud desigual. Distancias unidad: $a = b \neq c$	Siete planos Siete ejes	PbI_2 Mg Berilo CdS (Grenoquita) ZnO (Zincita)
4. Ortorómbico (rómbico)	Tres ejes en ángulo recto, pero todos de diferente longitud. Distancias unidad: $a \neq b \neq c$	Tres planos Tres ejes	KNO_3 Azufre rómbico K_2SO_4 $BaSO_4$ (Barita) $PbCO_3$ (Cerusita)
5. Monoclínico	Tres ejes, desiguales. Dos en ángulo recto, el tercero inclinado en un ángulo diferente de 90°. Distancia unidad: $a \neq b \neq c$	Un plano Un eje	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ Azufre monoclínico
6. Triclínico	Tres ejes desiguales, inclinados entre sí en ángulos distintos de 90°. Distancia unidad: $a \neq b \neq c$	Sin planos Sin ejes	$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ $K_2Cr_2O_7$ H_3BO_3

y hexagonal poseen índices de refracción de acuerdo con el eje en que se efectuó la observación. Así el hielo que es hexagonal, tiene de índice de refracción 1.3090 y 1.3104 ambos para la línea D del sodio. Por otra parte, los cristales biaxiales que comprenden a los sistemas ortorrómbico, monoclínico y triclínico, tienen tres índices de refracción y así, en el caso del di-

cromato de potasio que pertenece al sistema triclínico, son 1.7202, 1.7380 y 1.8197 todos para la línea D del sodio.

El carácter anisotrópico de ciertos cristales es responsable de las diferencias de solubilidad observadas en muchos sólidos y a consecuencia de esta disolución preferente se debe al origen de los modelos característicos denominados figuras de corrosión que, como son muy típicos, se utilizan para caracterizar la naturaleza y composición de la sustancia. Este método de identificación y evaluación se emplea mucho en el análisis metalográfico.

POLIMORFISMO

Muchas sustancias existen en una sola forma sólida cristalina, pero otras se presentan en más de una modificación o efectúan cambios por calentamiento o bajo presión. La existencia de una sustancia en más de una modificación se conoce como polimorfismo, así el carbono existe bajo la forma de diamante y grafito, el carbonato de calcio como calcita o aragonita, mientras que el azufre se presenta en una amplia variedad de formas.

El polimorfismo de elementos como el azufre se conoce como *alotropía.* Algunos polimorfos existen como modificaciones en el mismo sistema cristalino, así sucede con el cloruro amónico en sus formas cúbicas, o bien cristalizan en sistemas diferentes como el ioduro de plata que lo hace en el hexagonal y cúbico, o el azufre en el rómbico y monoclínico.

Cada forma polimórfica de una sustancia es termodinámicamente estable dentro de un intervalo particular de temperatura y presión, y la transformación tiene lugar dada una presión cualquiera, a una temperatura fija conocida como temperatura de transición o punto de transición. La variedad rómbica del azufre es estable a la presión atmosférica hasta los 95.6°C, a la cual se transforma en monoclínico; también tiene lugar el proceso inverso al descender la temperatura lentamente. Al llegar a 95.6°C se hallan en equilibrio la forma rómbica y monoclínica y la temperatura no cambia hasta que *todo* el azufre monoclínico se ha transformado en la variedad rómbica.

A este respecto la temperatura de transición presenta una semejanza marcada con los puntos de fusión y se emplea por ese motivo en termometría en el establecimento de puntos fijos.

En ocasiones como la anterior el cambio es totalmente reversible, esto es, procede en ambas direcciones y la temperatura en que ambas formas están en equilibrio es definida y constante. Sin embargo, con frecuencia el cambio de una forma a otra no es reversible sino que procede en una sola dirección.

El hecho es que si hay más de una forma dentro de un mismo intervalo de temperatura y presión sólo una de ellas es estable, las restantes son inestables y *tienden* a cambiar continua e irreversiblemente a la forma

estable. No obstante, a menudo el cambio es sumamente lento y la forma o formas inestables presentan en apariencia todas las cualidades de la estabilidad. Un ejemplo de dicha inestabilidad la ofrece la aragonita ($CaCO_3$), que puede transformarse en calcita. La transformación inversa es imposible a las presiones ordinarias, hecho que nos habla de la inestabilidad termodinámica de la aragonita. La tabla 2-2 enumera varias sustancias polimórficas así como las transformaciones que efectúan y las temperaturas de transición a la presión atmosférica.

TABLA 2-2. Puntos de transición de las sustancias polimórficas a la presión atmosférica.

Sustancia	Transición	Temperatura de transición
Azufre	Rómbico $\rightleftharpoons$ Monoclínico	95.6°
Estaño	Gris $\rightleftharpoons$ Blanco (tetragonal)	18°
	Blanco $\rightleftharpoons$ Rómbico	170°
Nitrato de amonio	Tetragonal $\rightleftharpoons$ (Rómbico)$_1$	—17°
	(Rómbico)$_1$ $\rightleftharpoons$ (Rómbico)$_2$	32.1°
	(Rómbico)$_2$ $\rightleftharpoons$ Romboédrico	84.2°
	Romboédrico $\rightleftharpoons$ Cúbico	125.2
Nitrato de potasio	Rómbico $\rightleftharpoons$ Romboédrico	128.5°
Ioduro de plata	Hexagonal $\rightleftharpoons$ Cúbico	146.5°
Nitrato de plata	Rómbico $\rightleftharpoons$ Romboédrico	159.5°

LA ESTRUCTURA DE LOS CRISTALES

Hemos visto antes cómo, basándose en la geometría pura, los cristalógrafos han encontrado que es posible clasificar todos los cristales en 32 clases de simetría y 6 sistemas cristalinos. Sin embargo, tal clasificación no dice nada de su estructura interna y para lograr un conocimiento del problema la cristalografía postula que un cristal macroscópico de una sustancia es una repetición y extensión en todas las direcciones de la unidad estructural fundamental conocida como *unidad reticular cristalina* o *grupo espacial*. Cada unidad reticular, a su vez, debe estar constituida de átomos, moléculas o iones, según el caso, dispuestos para dar la configuración geométrica particular de la red. Más aún, la forma geométrica de la celda unitaria debe ser la misma que la del cristal macroscópico; es decir, si el cristal es un cubo, la celda unitaria tiene sus constituyentes dispuestos para dar un cubo diminuto.

El análisis matemático de estas ideas, combinado con las leyes fundamentales de la cristalografía, demuestra que existen únicamente 14 agrupamientos básicos, conocidos como *redes espaciales,* en función de los cuales es posible describir la estructura interna de los cristales. Estas redes espaciales se muestran en la figura 2-1 en donde los círculos negros indican las posiciones de los átomos, moléculas o iones que componen la estructura. El número de estas redes espaciales que pertenecen a un sistema dado se halla enumerado en la segunda columna de la tabla 2-3. Comenzando con las redes espaciales que se presentan en un sistema particular, es posible combinarlos dentro de un número definido de grupos más complejos,

TABLA 2-3. Distribución de las redes y grupos espaciales

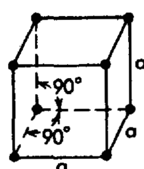
Sistema	Número de redes espaciales	Número de grupos espaciales
Cúbico	3	36
Tetragonal	2	68
Hexagonal	2	52
Ortorómbico	4	59
Monoclínico	2	13
Triclínico	1	2
	14	230

grupos espaciales, cuyo número va en la última columna de la tabla. Así, las tres redes espaciales que existen en el sistema cúbico dan 36 grupos espaciales sin violar los requisitos de simetría, mientras que el sistema tetragonal origina 68 modelos de agrupamiento. La tabla 2-3 muestra que las catorce redes espaciales producen 230 grupos espaciales, número prácticamente análogo con el de las clases de cristales observadas en la realidad.

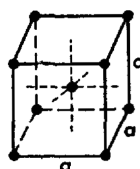
Aunque la cristalografía ha sido capaz de delimitar el número de grupos espaciales que existen para un sistema dado, no puede definir los que corresponden a un cristal en particular. Así se conocía que un cristal cúbico presentaba uno de los 36 grupos posibles, pero no existían procedimientos para elucidar a cual pertenecía. Esta situación perduró hasta el descubrimiento de los rayos X, cuya aplicación en este campo ha permitido la diferenciación y esclarecimiento de la estructura cristalina.

RAYOS X

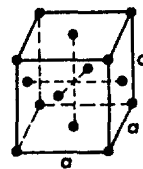
Fueron descubiertos por Roentgen en 1895 y se producen por bombardeo de los electrones en los metales pesados, e igual que la luz ordinaria son de naturaleza electromagnética pero con una longitud de onda mucho



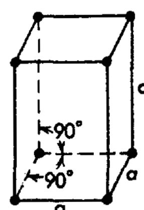
Cúbico simple



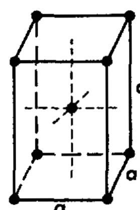
Cúbico de cuerpo centrado



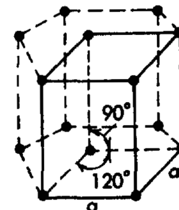
Cúbico de caras centradas



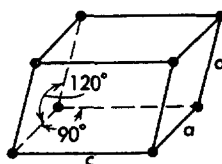
Tetragonal simple



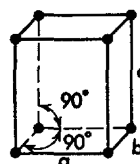
Tetragonal de cuerpo centrado



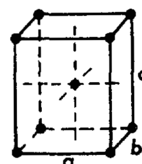
Hexagonal



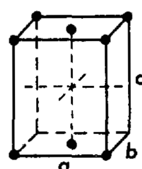
Hexagonal romboédrico



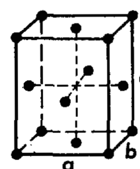
Ortorrómbico simple



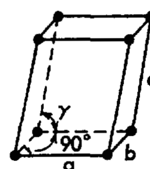
Ortorrómbico de cuerpo centrado



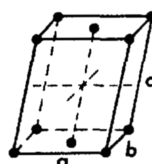
Ortorrómbico de caras básicas centradas



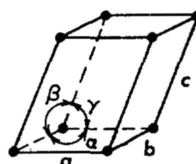
Ortorrómbico de caras centradas



Monoclínico simple



Monoclínico de caras básicas centradas



Triclínico

Figura 2–1. Las catorce redes espaciales.

menor. La posición de los rayos X en el espectro de radiación electromagnética puede juzgarse de la figura 2-2 donde las distintas formas de dicha radiación están dispuestas en orden decreciente de longitud de onda, y se

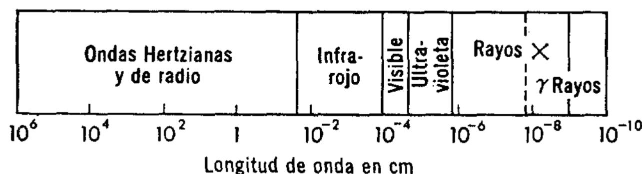


Figura 2-2. Espectro de la radiación electromagnética.

observa que la de los rayos X está casi centrada en 10^{-8} cm ó 1 angstrom; distancia del mismo orden de magnitud que los diámetros moleculares en gases y aproximadamente igual que las distancias interatómicas en un sólido.

EL METODO DE LAUE DE ANALISIS POR RAYOS X

Al investigar por vez primera los rayos X surgió el problema de medir su longitud de onda. Ya entonces era muy conocido el hecho de que cuando la luz choca con una superficie que consta de una serie de aristas o de líneas muy agrupadas de manera que su separación es del mismo orden que la longitud de onda de la luz, ésta se difracta, y las diversas radiaciones se dispersan en una serie de espectros conocidos como de primero, segundo, etc., orden. Más aún, existe una relación definida entre el ángulo de difracción, la longitud de onda de la radiación y el espacio de las líneas de la rejilla. Como los rayos X son de igual naturaleza que la luz, debía ser teóricamente posible determinar su longitud de onda de manera parecida. Sin embargo, resultaba imposible, por medios mecánicos obtener rejillas por rayado que contengan 10^8 líneas por centímetro. Para vencer esta dificultad, Max von Laue tuvo la feliz idea de pensar que un cristal es un ordenamiento de átomos separados a intervalos de unos 10^{-8} cm y por ese motivo constituía una rejilla de difracción de rayos X tridimensional. También predijo que si un haz heterogéneo de rayos X se dirige contra un cristal y se coloca detrás del mismo una placa fotográfica, se obtendría una serie de manchas dispuestas geométricamente alrededor del centro del haz.

La investigación experimental comprobó la exactitud de sus ideas en todos los aspectos. Se obtuvieron una serie de modelos de difracción que mostraban las diferencias características de los materiales examinados. Uno de tales diagramas se muestra en la figura 2-3, perteneciente a la blenda, y todos ellos hablan en favor de un agrupamiento definido de los átomos del cristal y hoy día permiten la reconstrucción del ordenamiento de la red.

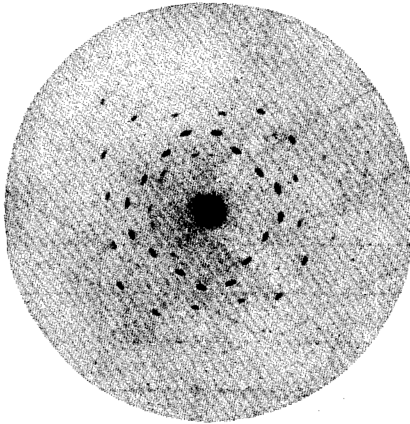


Figura 2–3. El modelo de difracción de Laue del sulfuro de cinc. (Según A. S. Shankland, *Atomic and Nuclear Physics,* 2/E. The Macmillan Co., Nueva York.)

Sin embargo el método de reconstrucción por el método de Laue es muy complicado y W. H. y W. L. Bragg sugirieron otro procedimiento de análisis mucho más simple que se discutirá a continuación con detalle.

METODO DE BRAGG DE ANALISIS CRISTALINO

Los Bragg observaron que un cristal se halla compuesto por series de planos atómicos de igual espacio entre sí y que pueden emplearse no sólo como una rejilla de transmisión, como señala el método de Laue, sino también como planos de reflexión. Un haz de rayos X que choca con los átomos que forman estos planos se difractará de manera que produzca una interferencia o un refuerzo del haz difractado en el primer plano o externo y el haz total de reflexión se comporta como si hubiese sido reflejado en la superficie del cristal.

Para comprender mejor la teoría de este método, consideremos como nos muestra la figura 2-4, un frente de onda $GG'G''$ de rayos X, que incide según el ángulo θ sobre un conjunto de planos paralelos equidistantes *W, X, Y, Z,* etc., que constituyen los planos atómicos del cristal. Parte del haz *HGO* se reflejará en *O* en la dirección *OE* con un ángulo θ igual que el de incidencia. Análogamente, el haz $H'G'O'$ se reflejará parcialmente en O' a lo largo de $O'E'$ y entonces de nuevo en *C* sobre el segundo plano en la dirección *COE.* A fin de emerger en la dirección *OE* el segundo haz debe viajar una distancia mayor que el primero, es decir, $H'G'O'CO$ en lugar de *HGO* que recorre el primer rayo. Si la diferencia en distancia de los dos caminos es exactamente igual a un número entero de longitudes de onda de la radiación, los dos haces se encontrarán en fase en *O,* con lo cual hay un refuerzo y una intensidad máxima de refle-

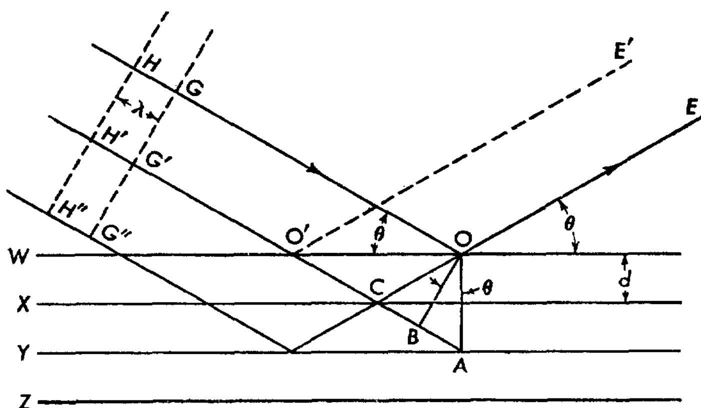


Figura 2-4. Reflexión de los rayos X por planos paralelos.

xión, pero cuando no están en fase se produce una interferencia y la intensidad del haz reflejado es menor que la máxima.

La condición de máximo es:

$$G'CO - GO = n\lambda$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, y n es un número entero cuyos valores 1, 2, 3, ..., son conocidos como el *orden de reflexión.*

Si se traza una línea perpendicular desde O a la prolongación de $G'O'C$ y otra desde O hasta A perpendicular a W, X e Y, se deduce que:

$$\begin{aligned} G'CO &= G'A - CA + CO \\ &= G'A \end{aligned}$$

pues $CO = CA$ por construcción de la figura. Pero

$$GO = G'B$$

Por esa razón $$G'CO - GO = G'A - G'B$$
$$= BA$$

y de aquí $$BA = n\lambda$$

Es fácil ver que el ángulo BOA es también θ. Entonces, como OB fue trazado perpendicular a $G'A$,

$$\operatorname{sen} \theta = \frac{BA}{OA}$$

y $$\begin{aligned} BA &= OA \operatorname{sen} \theta \\ &= 2\, d \operatorname{sen} \theta \end{aligned}$$

donde d es la distancia entre dos planos atómicos cualesquiera en el cristal.

Por ese motivo $$n\lambda = 2\, d \operatorname{sen} \theta \tag{1}$$

Esta ecuación simple relaciona directamente la longitud de onda y el orden de reflexión de los rayos X, con la distancia interplanar d y el ángulo máximo de reflexión θ. Sin otra información adicional se obtiene la relación λ/d midiendo n y θ. Además, si conocemos λ se puede calcular d o viceversa, si se conoce d se utiliza el cristal en la terminación de la longitud de onda de los rayos X.

Los ángulos de reflexión θ y las intensidades de los rayos reflejados correspondientes, se determinan con un espectrómetro de rayos X de Bragg, un diagrama del cual se ve en la figura 2-5. Los rayos X producidos en el tubo A por bombardeo de un blanco adecuado B pasan por una serie de ventanas y pantallas (C, D, E) para producir un haz agudo y monocromático que se envía sobre la cara del cristal dispuesto adecuadamente en una platina giratoria F, capaz de moverse para producir un ángulo de incidencia cualquiera, según se desea. Coaxialmente con la platina y cristal va montada una cámara de ionización H, por la cual pasa el haz reflejado. La ionización del gas que llena la cámara, usualmente dióxido de azufre, es proporcional a la intensidad de los rayos X que pasa por la cámara. Como la corriente que circula por la cámara de ionización es proporcional al grado de ionización del gas, la intensidad de dicha corriente se mide con un electrómetro que nos da directamente las intensidades de los rayos X reflejados en el cristal. Por determinación de las intensidades de los haces reflejados a diversos ángulos de reflexión es posible hallar con facilidad el ángulo de reflexión máxima.

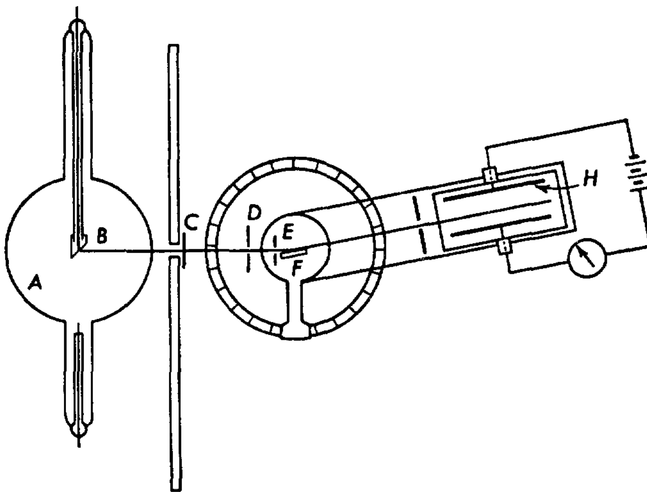


Figura 2–5. Espectrómetro de rayos X de Bragg.

ANALISIS DEL CLORURO DE SODIO MEDIANTE RAYOS X

A continuación se describe con detalle el procedimiento usado para elucidar la estructura del cloruro sódico, ejemplo que puede servir como guía general en los métodos de estudio de otros tipos cristalinos. Se ha elegido al cloruro sódico por pertenecer al sistema cúbico cuya elevada simetría facilita el estudio.

Tanto la celda unitaria como el cristal macroscópico deben ser cubos, y los átomos de sodio y cloro se disponen, como hemos visto, en una de las tres formas posibles para las redes espaciales conocidas como cúbica simple, de caras centradas y de cuerpo centrado. En el primer caso cada átomo se sitúa en una esquina del cubo; la red de caras centradas tiene sus átomos como el caso anterior y además en los centros de las seis caras del cubo, finalmente la red de cuerpo centrado presenta de nuevo la disposición del cubo simple modificada por la presencia de un solo átomo en el centro de dicho cubo.

En el sistema cúbico, los planos que pasan a través de los átomos tienen los índices de Miller siguientes (100), (110) ó (111) como se observa en la figura 2–6; sin embargo, la razón de distancias entre ellos en los tres tipos de red no es la misma. Si designamos por a la distancia entre los

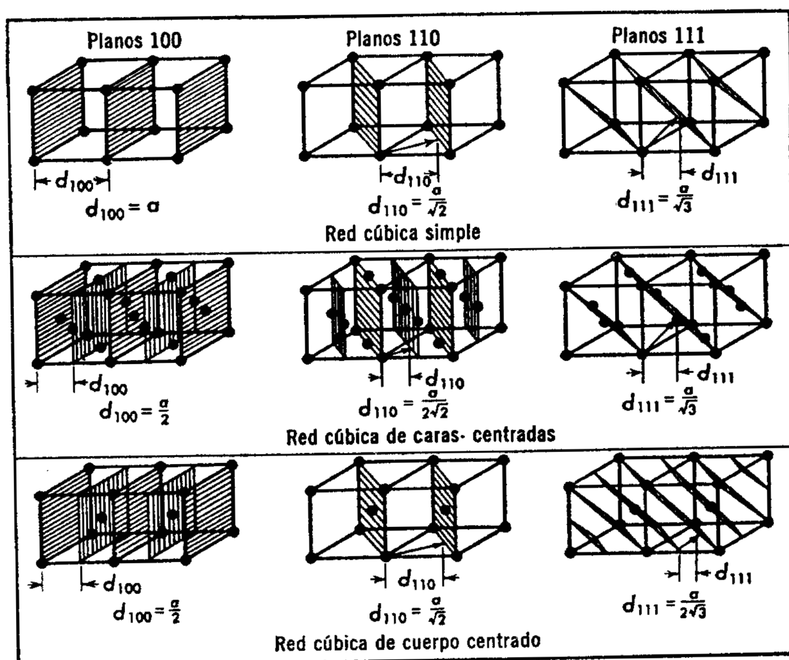


Figura 2–6. Planos en redes cúbicas.

planos 100 en la red cúbica simple, entonces la distancia perpendicular entre los planos (110) valdrá $a/\sqrt{2}$, y la distancia entre los (111) será $a/\sqrt{3}$. En la red cúbica de caras centradas es posible colocar planos paralelos interpuestos en el punto medio de los (100) y los (110) de la red cúbica simple, y de aquí que las distancias interplanares en este caso serán $a/2$, $a/2\sqrt{2}$ y $a/\sqrt{3}$; finalmente en la red de cuerpo centrado es posible interponer planos paralelos en el punto medio de la distancia entre los (100) ó (111), de manera que las distancias respectivas son ahora $a/2$, $a/\sqrt{2}$ y $a/(2\sqrt{3})$. En la figura 2–6 se muestran resumidas todas estas distancias correspondientes a los diferentes planos de los tres tipos de las redes cúbicas. Las relaciones $d_{100}:d_{110}:d_{111}$ del cúbico simple, de caras centradas y de cuerpo centrado son entonces:

$$\text{Cúbico simple: } d_{100}:d_{110}:d_{111} = a:\frac{a}{\sqrt{2}}:\frac{a}{\sqrt{3}} = 1:0.707:0.577$$

$$\text{Cúbico de cara centrada: } d_{100}:d_{110}:d_{111} = \frac{a}{2}:\frac{a}{2\sqrt{2}}:\frac{a}{\sqrt{3}} = 1:0.707:1.154$$

$$\text{Cúbico de cuerpo centrado: } d_{100}:d_{110}:d_{111} = \frac{a}{2}:\frac{a}{\sqrt{2}}:\frac{a}{2\sqrt{3}} = 1:1.414:0.577$$

Se observa que dichas relaciones son diferentes en los tres casos y de aquí que una determinación de las relaciones interplanares en el cloruro sódico debe permitir efectuar una decisión respecto al tipo de red a que pertenece dicha sustancia. Como para un orden de reflexión y longitud de onda de rayos X dados se cumple que $d = (n\lambda)/(2\,\text{sen}\,\theta)$ entonces para los máximos de orden n correspondientes a los planos (100), (110) y (111) tendremos:

$$d_{100}:d_{110}:d_{111} = \frac{n\lambda}{2\,\text{sen}\,\theta_1}:\frac{n\lambda}{2\,\text{sen}\,\theta_2}:\frac{n\lambda}{2\,\text{sen}\,\theta_3} = \frac{1}{\text{sen}\,\theta_1}:\frac{1}{\text{sen}\,\theta_2}:\frac{1}{\text{sen}\,\theta_3} \quad (2)$$

y es suficiente conocer los ángulos de reflexión cuya intensidad es máxima para los tres tipos de planos, para decidir la red a que pertenece el cloruro de sodio. En la tabla 2-4 se dan los valores de θ y sen θ para distintos valores de n en cada uno de los tres tipos de planos. Considerando las reflexiones de primer orden únicamente vemos que:

$$d_{100}:d_{110}:d_{111} = \frac{1}{\text{sen}\,\theta_1}:\frac{1}{\text{sen}\,\theta_2}:\frac{1}{\text{sen}\,\theta_3} = \frac{1}{0.103}:\frac{1}{0.146}:\frac{1}{0.0906} = 1:0.705:1.14$$

TABLA 2-4. Angulos de los máximos para el cloruro sódico utilizando la línea *K* del paladio.

	Primer orden		Segundo orden		Tercer orden	
Planos	θ_1	Sen θ_1	θ_2	Sen θ_2	θ_3	Sen θ_3
(100)	5.9	0.103	11.9	0.208	18.2	0.312
(110)	8.4	0.146	17.0	0.292	—	—
(111)	5.2	0.0906	10.5	0.182	—	—

Al comparar estas relaciones con las establecidas anteriormente llegamos a la conclusión de que el cloruro de sodio pertenece a la red cúbica de caras centradas, e igual conclusión se obtiene al considerar los resultados de los máximos de reflexión de segundo orden.

POSICIONES DE LOS ATOMOS DE CLORO Y SODIO EN LA RED

La determinación del tipo de red a lo largo de la cual se hallan colocados los átomos del cloruro sódico no resuelve el problema en su totalidad, porque subsiste la interrogante del agrupamiento relativo de los átomos de sodio y cloro, pregunta que puede contestarse al tener en cuenta las intensidades relativas de los máximos de reflexión para los distintos planos y órdenes. En la tabla 2–5 se dan las intensidades correspondientes a los diferentes órdenes de reflexión en los planos (100), (110) y (111) tomándose como 100 la intensidad máxima de primer orden correspondiente al plano (100).

La intensidad de un haz difractado depende en primer lugar de la masa de la partícula responsable de la difracción, cuanto mayor es dicha masa mayor es la intensidad; y segundo en cuanto al orden de difracción se refiere, la intensidad disminuye claramente con órdenes crecientes. Estos dos hechos se emplean para explicar los resultados de la tabla 2-5. Se observará que en los planos (100) y (110) las intensidades disminuyen

TABLA 2–5. Intensidades relativas de los máximos de reflexión en el cloruro sódico

Orden	Intensidades de los planos (100)	Intensidades correspondientes a los planos (110)	Intensidades correspondientes a los planos (111)
Primero	100.00	50.4	9.00
Segundo	19.90	6.10	33.1
Tercero	4.87	0.71	0.58
Cuarto	0.79		2.82
Quinto	0.12		0.14

progresivamente con el orden y esta disminución sistemática se explica cuantitativamente si suponemos que los planos contienen igual número de átomos de cloro y sodio. Sin embargo en los planos (111) se observa una alternación de las intensidades, la correspondiente al primer orden es más débil que la de segundo, la de tercero más débil que las anteriores, pero la cuarta es menos intensa que la segunda y más fuerte que la tercera; hechos que admiten una explicación si se supone que los planos (111) están compuestos de átomos de cloro y sodio alternativamente y que los planos que contienen este último elemento se interponen a la unidad de distancia entre los planos (111) que contienen los de cloro únicamente. El estudio enseña que el único agrupamiento posible de los átomos señalados que satisface todos los hechos descritos anteriormente en relación con las intensidades, es el que se muestra en la figura 2-7, donde el sodio representado por círculos negros está situado en los vértices y centros de las caras del cubo y el cloro se aloja en los puntos medios de las aristas y está representado por los círculos abiertos. Si reflexionamos un poco se observa que esta estructura reúne todas las exigencias y consta esencialmente de dos redes

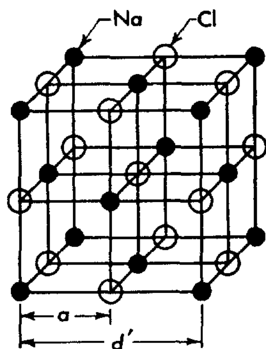


Figura 2–7. Red de cloruro sódico.

cúbicas de caras centradas compenetradas y constituidas de átomos de sodio una de ellas, y la otra de cloro únicamente. Esta última red se encuentra desplazada simplemente la distancia a a lo largo de cualquier arista del cubo. Aunque con fines de discusión hemos considerado las unidades estructurales constituidas de átomos de cloro y sodio, en la actualidad es opinión general que el cloro y sodio se encuentran ionizados. Si tenemos en cuenta la interpretación de la estructura del cloruro sódico obtenida por rayos X, vemos que la designación de molécula carece casi totalmente de sentido. No es posible asegurar que un ion cloro particular pertenece a uno de sodio definido, en su lugar está compartido de igual forma por seis cloros y viceversa. Todo lo que podemos decir es que a cada ion de sodio corresponde un sexto de los seis iones cloro que lo rodean y en consecuencia tiene el equivalente de un cloro, pero ninguno de ellos exclusivamente.

CALCULO DE d Y λ

El cubo indicado en la figura 2-7 se considera la celda unitaria de cloruro sódico y la arista del mismo es entonces la distancia entre dos átomos de cloro o de sodio consecutivos, es decir el *duplo* de la distancia entre los planos (100). El cristal macroscópico se construye por extensión de la red unitaria en todas las direcciones.

Una vez establecida la naturaleza de la celda unitaria es fácil calcular la longitud de su arista y la distancia entre los planos (100) a partir del volumen molar y el número de Avogadro. Cada uno de los iones sodio de los vértices se halla compartido por los ocho cubos vecinos y de aquí que a cada cubo corresponden (⅛) 8 = 1 ion de sodio, además, cada uno de los iones de sodio en el centro de las caras se encuentra compartido por dos cubos, lo que agrega (½) 6 = 3 iones de sodio más haciendo un total de cuatro iones. Análogamente, cada uno de los iones cloro a lo largo de las aristas está compartido por cuatro cubos y como hay 12 de ellos (¼) 12 = 3 iones cloro forman parte del cubo, y agregando el átomo central obtenemos cuatro iones cloro como promedio contenido por cada cubo. Entonces podemos decir que cada celda unitaria posee cuatro iones cloro y cuatro de sodio o un *total equivalente a cuatro moléculas de cloruro sódico.*

El volumen molar de esta sustancia es su peso molecular, 58.443, dividido por la densidad, 2.165 g/cc, o

$$V_m = \frac{58.443}{2.165} = 26.99 \text{ cc}$$

Este es el volumen ocupado por $N = 6.023 \times 10^{23}$ moléculas, de aquí que el que ocupan cuatro de ellas, V, es decir el volumen del cubo unitario, será:

$$V = \frac{V_m \times 4}{6.023 \times 10^{23}} = \frac{26.99 \times 4}{6.023 \times 10^{23}} = 179.2 \times 10^{-24} \text{ cc}$$

A partir de este volumen se deduce que la arista del cubo es:

$$\begin{aligned} d' &= \sqrt[3]{179.2 \times 10^{-24}} \\ &= 5.64 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned}$$

Como esta arista del cubo es el duplo de la distancia entre los planos (100), la distancia d a utilizar en la ecuación de Bragg es $d'/2$ ó

$$d = \frac{5.64 \times 10^{-8}}{2} = 2.82 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

El valor más aceptado en la actualidad para esta distancia es 2.81384×10^{-8} cm a 18°C.

Una vez conocida la distancia interplanar del cloruro de sodio, se puede utilizar en la determinación de la longitud de onda de los rayos X. Así en las experiencias de Bragg se encontró que el seno θ es 0.103 cuando $n = 1$ y en consecuencia los rayos X utilizados en estos experimentos tenían una longitud de onda de

$$\lambda = \frac{2\,d \operatorname{sen}\theta}{n} = \frac{2(2.814 \times 10^{-8})0.103}{1}$$

$$= 0.58 \times 10^{-8}\ \text{cm} = 0.58\ \text{Å}$$

ANALISIS DE CRISTALES POR EL METODO DE POLVOS

Debye y Scherrer en 1916 y Hull en 1917 independientemente, idearon un método de análisis de cristales por rayos X que permite el uso de una sustancia en forma de polvo. En este procedimiento se incide un haz monocromático de rayos X sobre un tubo pequeño que contiene la sustancia investigada finamente dividida. Como los planos del polvo cristalino se hallan orientados de todas las maneras posibles respecto al haz incidente algunos producen imágenes de difracción reforzadas en todos los planos simultáneamente. Estos máximos se fotografían sobre una película fija colocada detrás de la muestra en forma de un arco de círculo.

Los rayos difractados obtenidos de esta manera forman conos concéntricos. Al fotografiarse en una película estrecha, aparecen como imágenes unas líneas casi verticales colocadas a cada lado de una mancha central brillante debida a un haz no difractado, aunque realmente estas líneas son porciones de arcos de círculo cuyo centro es el punto del foco del haz de rayos X. Cada par de líneas equidistante a la derecha e izquierda del centro corresponde a un orden simple de difracción para una familia de planos, par que se obtiene para los distintos órdenes de difracción y cada tipo de plano. La figura 2-8 nos muestra un modelo de difracción de polvo de óxido de Zn.

Los modelos de difracción logrados de algunos óxidos son característicos de cada sustancia particular, por cuya razón este método se utiliza en el análisis cualitativo y cuantitativo de las sustancias puras o de mezclas de ellas. Cuando se usa con este fin se prepara una placa comparativa con



Figura 2-8. Diagrama de difracción de polvos de ZnO.

la posición de las diferentes líneas de los diversos constituyentes que cabe suponer en la muestra desconocida. La presencia de líneas análogas en ambas placas atestigua la presencia de la sustancia particular que exhibe aquellas líneas en los dos problemas. La identidad de cada línea se determina por comparación de las placas con los diagramas obtenidos de los constituyentes puros.

Para efectuar una valoración cuantitativa debe determinarse las intensidades y compararlas con las obtenidas a partir de cantidades de constituyentes definidos bajo idénticas condiciones de operación. Como la intensidad de la línea es proporcional a la cantidad de sustancia presente por comparación podemos evaluar en qué proporción existe.

En cierto sentido el análisis por rayos X suministra mayor información que el químico. Así por ejemplo, del análisis químico de una mezcla de cloruro de calcio y bromuro sódico es imposible decidir si los constituyentes son los señalados o bien se trata de una mezcla de bromuro de calcio y cloruro sódico. La respuesta a esta pregunta por el método de rayos X es directa, ya que muestra las líneas del cloruro de calcio y del bromuro de sodio y no hay líneas de las sales recíprocas.

RESULTADO DEL ESTUDIO DE LOS CRISTALES POR RAYOS X

Se ha realizado gran número de estudios de sustancias sólidas en forma análoga al descrito anteriormente con el cloruro sódico. Algunos de los resultados se resumen ahora.

Muchos metales cristalizan en el sistema cúbico, con los átomos colocados en los centros de las caras o en el centro del cuerpo de la red. El

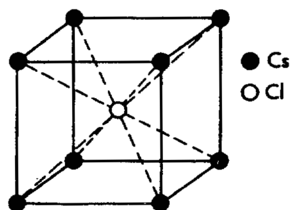


Figura 2–9. Red de cloruro de cesio.

aluminio, calcio, níquel, cobalto, plata, platino, oro y plomo son ejemplos del primero; y al segundo pertenecen el litio, cromo, sodio, potasio y tungsteno. El agrupamiento cúbico simple no se encuentra particularmente favorecido, mientras que la estructura típica del cloruro sódico con sus redes compenetradas y de cara centrada es muy común entre los compuestos del sistema regular. Así, por ejemplo, lo presentan los óxidos de magnesio, calcio, estroncio, bario, níquel y cobalto, ciertos sulfuros como los de magnesio, bario, manganeso y plomo y todos los haluros de los metales alcalinos salvo

el de cesio que se presenta en dos redes cúbicas simples, una de cesio y la otra de halógeno interpuestas entre sí y originando una red cúbica de cuerpo centrado con el equivalente de una molécula de haluro de cesio por celda unitaria, estructura que se muestra en la figura 2-9.

El sulfuro de cinc, el diamante, silicio, germanio y el estaño gris tienen otro tipo de agrupamiento, con una red de caras centradas que también contiene un átomo en el centro de cada cubo pequeño alternativamente dentro de la red mayor, así resulta que cada átomo se halla equidistante de otros cuatro. Los fluoruros de calcio, estroncio y bario presentan una modificación del esquema anterior, en dichas sales los iones metálicos están situados en la red de caras centradas mientras que los no metálicos se colocan en los centros de cada uno de los ocho cubos que componen la red metálica. Los iones no metálicos forman de esta manera una red cúbica simple dentro de la de los iones metálicos de cara centrada.

Una estructura cúbica diferente la presentan los iones de óxido cuproso y óxido de plata, como lo muestra la figura 2-10. En los cristales de dichos

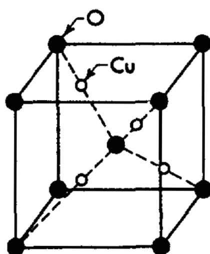


Figura 2–10. Red de óxido cuproso.

óxidos, el oxígeno se encuentra sobre una red cúbica de cuerpo centrado mientras los átomos metálicos compenetran esta red para quedar en el centro de cada pequeño cubo alternadamente dentro de la red oxigenada.

Como ejemplo de un agrupamiento no cúbico se puede señalar a la red hexagonal de cuerpo centrado, como se observa en la figura 2-11, y a la

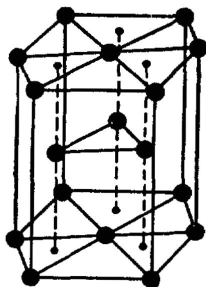


Figura 2–11. Agrupamiento hexagonal compacto.

cual pertenecen los elementos como el magnesio, cinc y titanio. Los compuestos de óxido de cinc, de berilio, sulfuro de cobalto y estannoso, son tales que se compenetran en sus redes hexagonales de manera que una está

compuesta de átomos metálicos y la otra de no metálicos; por otra parte los carbonatos de magnesio, manganeso y hierro poseen una red romboédrica en la cual los ejes son todos iguales en ángulos diferentes de 90°. Si imaginamos que esta red es un cubo distorsionado entonces, los iones metálicos y los aniones se hallan sobre dos redes compenetradas distorsionadas de caras centradas comparables a la red sin distorsión del cloruro de sodio. Es de interés señalar que los aniones CO_2^{-2} y NO_3^- se ha comprobado que constituyen una unidad cristalina con los oxígenos distribuidos alrededor del átomo central. Lo mismo es válido para otros aniones inorgánicos como el SO_4^{-2} PO_4^{-3} ClO_3^- y MnO_4^-. Estos hallazgos son una evidencia excelente para la disociación de las sales en el estado sólido y para la existencia de estos radicales como entidades individuales.

UNIDADES RETICULARES Y FUERZAS

Dependiendo de la naturaleza de la sustancia problema, las unidades que entran en la construcción de una red pueden ser iones, átomos o moléculas. Los compuestos inorgánicos generalmente tienen redes iónicas, en las cuales las fuerzas de enlace son las atracciones electrostáticas entre los iones cargados opuestamente. Como se ha señalado, para tales sustancias la definición ordinaria de molécula no tiene significado, puesto que ningún ion negativo se puede atribuir exclusivamente a uno particular positivo. Más bien a causa de las exigencias de la electroneutralidad, cada ion positivo tiene asociado con él un número promedio suficiente de cargas negativas para contrarrestar las positivas. Las redes iónicas generalmente son muy estables y los cristales constituidos por las mismas funden a temperaturas relativamente elevadas.

En el diamante y grafito las unidades que constituyen la red son átomos. En el caso del diamante cada átomo de carbono está rodeado por otros cuatro en forma de un tetraedro; agrupamiento que confirma la valencia del carbono y la direccionalidad de los enlaces como lo postula la química orgánica. Los átomos se mantienen juntos por fuerzas covalentes y como éstas son muy fuertes, los cristales son duros, resistentes y de elevado punto de fusión. Por otro lado, la estructura del grafito, consiste de anillos hexagonales planos en los que los átomos están unidos trigonalmente por enlaces covalentes. Estos planos, a su vez se mantienen juntos debido a fuerzas de van der Waals que como son mucho más débiles que las covalentes permiten una separación interplanar fácil; hecho que da cuenta de la fracturabilidad del grafito.

Los metales tienen también átomos como unidades estructurales y son buenos conductores eléctricos porque mantienen libres a los electrones. Además, la mayoría de los cristales metálicos son tenaces y generalmente dúctiles y maleables.

En ciertos casos como en el dióxido de carbono, cloruro de hidrógeno y ioduro estánnico la molécula completa actúa como unidad estructural dentro de la red y el examen por rayos X indica que tales moléculas ocupan posiciones espaciales clave, mientras que los átomos dentro de las moléculas están colocadas en una configuración definida alrededor de la posición media de equilibrio para cada molécula. Estas se mantienen en su distribución geométrica dentro de la red por fuerzas de van der Waals que son mucho más débiles que las atracciones electrostáticas en las redes iónicas y por consiguiente tales cristales son menos fuertes y funden a temperaturas menores. La menor rigidez y elevada presión de vapor pueden también relacionarse a la debilidad relativa de las fuerzas de van der Waals.

Otra fuerza presente en algunos cristales es el enlace de hidrógeno, cuya fortaleza es algo mayor que las fuerzas de van der Waals pero considerablemente menor que los enlaces covalentes o electrovalentes. Un ejemplo de un cristal donde el enlace del puente de hidrógeno juega un papel de importancia es en el hielo que cristaliza en el sistema hexagonal.

EL EMPAQUETAMIENTO DE LAS ESFERAS REGULARES

En la discusión anterior hemos considerado a los ocupantes de los lugares de la red como esferas de dimensiones sin especificar. Más aún, de la forma en que se describieron, el estudiante pudo formarse la errónea impresión de que son pequeñas en relación con la distancia que las separa. En realidad no es así. Resulta provechoso considerar a la red como compuesta de esferas rígidas de dimensiones definidas en un agrupamiento lo suficientemente compacto para tocarse entre sí. Sobre esta base es posible entender más cabalmente las diferencias de empaquetamiento involucrados en los diferentes tipos de red y también deducir el radio de las esferas que nos ocupa.

Consideremos una red cúbica unitaria, cuya arista tiene de longitud a, compuesta de esferas uniformes de radio r. Bajo estas condiciones necesitamos que los átomos sean idénticos. Si la red es cúbica simple las esferas que la constituyen se apilan sobre una base y sus caras se superponen de manera que cada esfera se sitúa encima de otra. Con tal agrupamiento su vista frontal se muestra en la figura 2-12(a). De esta puede verse que la distancia entre los centros de las esferas es a, el radio de cada esfera es $a/2$, y el volumen de una de ellas es $(4\pi r^3)/3 = (4\pi)(a/2)^3/3$. Como en este empaquetamiento hay únicamente una esfera por cada red unitaria y el volumen de la red es a^3, entonces la fracción del volumen total ocupada por la esfera es:

$$\frac{\frac{4\pi}{3}\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 0.5236$$

mientras que el resto, es decir 0.4764, del volumen total es *espacio vacío.*

En la red cúbica de cuerpo centrado la situación es diferente. Aquí el empaquetamiento consiste de una base de esferas, seguida de una segunda capa donde cada una de ellas descansa en el hueco de la unión de cuatro, debajo de la misma esfera. La tercera capa descansa con un agrupamiento idéntico a la primera. En la figura 2-12(b) se observa la disposición señalada. Aquí el radio de las esferas se calcula que es $(\sqrt{3}\,a)/4$; y como hay dos por red unitaria obtendremos para la fracción del volumen total ocupado por las esferas

$$\frac{2\left[\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sqrt{3}\,a}{4}\right)^3\right]}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\,\pi}{8} = 0.6802$$

La figura 2-12(c) muestra una vista frontal del empaquetamiento en una celda unitaria cúbica de cara centrada. Consideraciones similares a

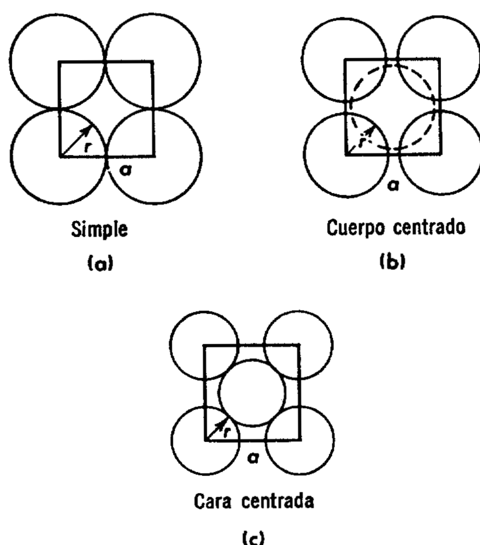


Figura 2–12. Empaquetamiento de las esferas en las redes cúbicas.

las usadas anteriormente enseñan que el radio de las esferas en este empaquetamiento vale $(\sqrt{2}\,a)/4$. Como una red cúbica de caras centradas contiene cuatro esferas, la fracción de volumen ocupada por estas es

$$\frac{4\left[\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sqrt{2}\,a}{4}\right)^3\right]}{a^3} = \frac{\sqrt{2}\,\pi}{6} = 0.7404$$

La tabla 2-6 da un resumen de las redes de empaquetamiento cúbico y hexagonal; en la misma se dan el número de vecinos próximos que rodean

a una esfera particular, la distancia entre centros de esfera, el radio y el número de esferas por celda unitaria, el volumen de la red y la fracción de empaquetamiento para cada agrupamiento. En el caso de las redes hexagonales a es una distancia igual que la mostrada en la figura 2–1. La

TABLA 2-6. Empaquetamiento en las redes cúbicas y hexagonal.

Red	No. de vecinos más próximos	Distancia entre vecinos próximos	Radio de las esferas	No. de esferas por celda unitaria	Volumen de la celda unitaria	Fracción de empaquetamiento
Cúbico						
Simple	6	a	$a/2$	1	a^3	0.5236
Cuerpo centrado	8	$\sqrt{3}\,a/2$	$\sqrt{3}\,a/4$	2	a^3	0.6802
Cara centrada	12	$\sqrt{2}\,a/2$	$\sqrt{2}\,a/4$	4	a^3	0.7404
Hexagonal						
Empaquetamiento compacto	12	$\sqrt{2}\,a/2$	$\sqrt{2}\,a/4$	2	$a^3/2$	0.7404
Romboédrico	12	$\sqrt{2}\,a/2$	$\sqrt{2}\,a/4$	2	$a^3/2$	0.7404

inspección de la tabla revela que la fracción de empaquetamiento es independiente del radio de las esferas y depende únicamente de la naturaleza del empaquetamiento que es el menos compacto para el agrupamiento cúbico simple, siguiéndole el cúbico de cuerpo centrado y caras centradas y los dos empaquetamientos hexagonales, siendo estos tres últimos casos los más compactos posibles.

EL EMPAQUETAMIENTO DE LAS ESFERAS NO UNIFORMES

Cuando un sistema consta de esferas de dos tamaños como por ejemplo el cloruro de sodio, las de mayor tamaño toman un agrupamiento definido y las menores se acomodan entre los huecos de las primeras. La figura 2-13 ilustra con claridad esta situación donde se observa la agrupación cúbica de caras centradas del cristal. La arista de la celda unitaria, a, está relacionada con el radio de los iones r_+ y r_- mediante las ecuaciones

$$2r_+ + 2r_- = a$$

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2} \qquad (3)$$

Esta suma es obviamente la distancia interatómica entre los iones de so-

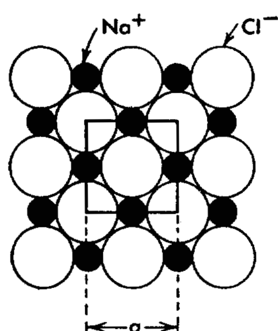


Figura 2–13. Empaquetamiento de las esferas en el cloruro sódico.

dio y cloro. Para las redes de cuerpo centrado del tipo de cloruro de cesio, la distancia interiónica vale

$$r_+ + r_- = \frac{\sqrt{3}\,a}{2} \qquad \textbf{(4)}$$

En la tabla 2–7 se establecen un conjunto de valores de los radios iónicos tales que sus sumas dan las distancias interiónicas r_+ y r_-. Los resultados obtenidos por este procedimiento concuerdan con el de rayos X o la

TABLA 2-7. Radios iónicos de los cristales (En Å)

Li^+	0.60	Be^{+2}	0.31	F^-	1.36
Na^+	0.95	Mg^{+2}	0.65	Cl^-	1.81
K^+	1.33	Ca^{+2}	0.99	Br^-	1.95
Rb^+	1.48	Sr^{+2}	1.13	I^-	2.16
Cs^+	1.69	Ba^{+2}	1.35	O^{-2}	1.40
Ag^+	1.26	Zn^{+2}	0.74	S^{-2}	1.84

difracción electrónica dentro de una discrepancia de un pequeño porcentaje. Así la distancia interiónica predicha por los radios en la tabla 2-7 para el SrS es de $r_+ + r_- = 1.13 + 1.84 = 2.97$ Å frente al valor observado de 3.00 Å.

DIFRACCION ELECTRONICA Y NEUTRONICA

En 1924 DeBroglie observó que los electrones en movimiento presentan aparte de sus propiedades corpusculares, propiedades ondulatorias características de la luz. Así cuando un electrón se desplaza con velocidad v tiene asociada una onda de longitud λ dada por

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad \textbf{(5)}$$

donde m es la masa del electrón, 9.108×10^{-28} g, mientras h es la constante de Planck, es decir, 6.625×10^{-27} erg-seg. La velocidad de un electrón depende de la diferencia de potencial del campo aplicado. Si dicha caída $\mathcal{E}$, se expresa en voltios, tenemos

$$v = 5.93 \times 10^{7} \sqrt{\mathcal{E}} \text{ cm seg}^{-1} \tag{6}$$

Insertando la ecuación (6) en (5) obtenemos para λ

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{m \times 5.93 \times 10^{7} \sqrt{\mathcal{E}}} \\ &= \frac{6.625 \times 10^{-27}}{9.108 \times 10^{-28} \times 5.93 \times 10^{7} \sqrt{\mathcal{E}}} \\ &= \frac{12.3 \times 10^{-8}}{\sqrt{\mathcal{E}}} \text{ cm} \end{aligned} \tag{7}$$

Con potenciales comprendidos entre 10 y 10,000 voltios, λ debe variar entre 3.89 y 0.12 Å, y de aquí que tales electrones deben comportarse como rayos X respecto a los cristales. Esta predicción fue confirmada brillantemente por Davisson y Germer en 1925. Estos investigaban la difracción de electrones por una superficie de níquel y hallaron que el modelo de difracción electrónica y el de los rayos X coincidían, y el valor de la longitud de onda de los electrones obtenida experimentalmente coincidía con el calculado por medio de la ecuación de DeBroglie.

Estos y otros experimentos no sólo confirman la teoría de DeBroglie sino que proporcionan un nuevo medio de investigación de los sólidos. En comparación con los rayos X, el haz de electrones es mucho menos penetrante y mientras aquellos son difractados por planos atómicos profundos del cristal, los electrones se difractan en los planos superficiales con lo cual hay un medio muy conveniente de investigar la naturaleza de las superficies sólidas y películas superficiales, y una gran cantidad del trabajo realizado en este campo está encaminado hacia el esclarecimiento de la naturaleza de los óxidos y otras películas superficiales de los sólidos. Si bombardeamos a éstos con neutrones de gran velocidad también se difractan pero su longitud de onda, dada de nuevo por la ecuación (5), aparece ahora con m igual a 1.675×10^{-24} g. Los neutrones se dispersan fuertemente por los átomos de hidrógeno y de aquí que la difracción neutrónica es muy efectiva en la localización de tales átomos en los cristales.

LA CAPACIDAD CALORIFICA DE LOS SOLIDOS

La variación de la capacidad calorífica con la temperatura para varios sólidos se muestra en la figura 2–14 donde se observará que es cero a 0°K, y para los elementos como el Al, Cu y Ag se incrementa muy rápidamente con la temperatura aproximándose al valor de $3\,R = 5.97$ cal mol^{-1}

al medio ambiente o en sus proximidades. En cambio el carbono y silicio experimentan un incremento más gradual y no alcanzan el valor de $3R$ sino a temperaturas mucho más elevadas, así el carbono no llega a dicho valor sino por encima de los 1300°C.

Albert Einstein en 1907 dio el primer enfoque satisfactorio de las capacidades caloríficas de los sólidos monoatómicos cristalinos y para ello consideraba que los átomos que constituyen un cristal son osciladores, que ejecutan un movimiento armónico simple alrededor de sus posiciones de equilibrio en el cristal, y asignó a cada sustancia una frecuencia de vibración constante y característica ν, y postuló que la absorción de energía por los osciladores no tiene lugar en forma continua sino discontinuamente de acuerdo con la teoría de Planck.[2]

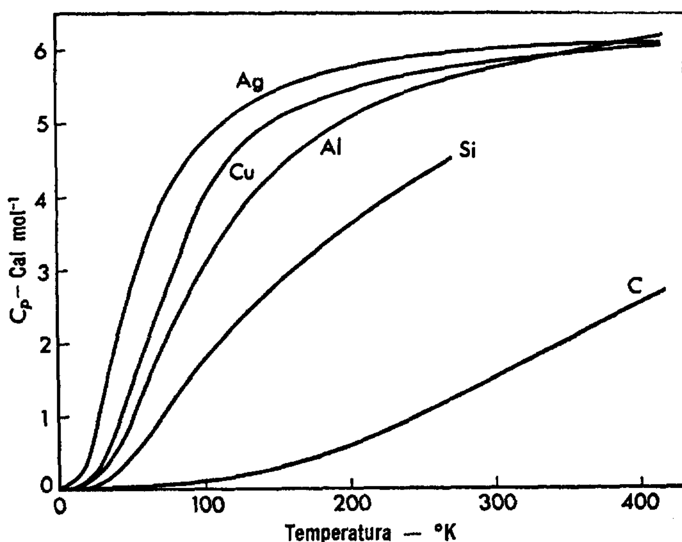


Figura 2–14. Variación de la capacidad calorífica con la temperatura.

Con estos postulados Einstein demostró que la capacidad calorífica por mol a volumen constante C_v, a cualquier temperatura T debe estar dada para un sólido cristalino monoatómico por la ecuación

$$C_v = 3\,kN\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2} \qquad (8)$$

donde N es el número de Avogadro, k la constante de Boltzmann R/N, e la base de los logaritmos neperianos, h es la constante de Planck, mientras θ_E, *la temperatura característica de Einstein,* está definida por

$$\theta_E = \frac{h\nu}{k} \qquad (9)$$

[2] Véase el Capítulo 14.

La ecuación (8), indica que C_v es la misma función de θ_E/T para todos los sólidos monoatómicos, y predice que se aproxima al valor cero cuando $T = 0$, y a $3\,R$ cuando las temperaturas son muy elevadas, lo cual está de acuerdo con los hechos. En el intervalo medio, sin embargo, la ecuación nos da valores de C_v menores que los observados.

Debye en 1912 estableció una teoría de las capacidades caloríficas más rigurosa. Supuso que un sólido puede vibrar con una frecuencia cualquiera que varía desde cero a un límite v_m. Introduciendo ciertos principios de la teoría de elasticidad y usando la teoría cuántica obtuvo para C_v una ecuación que es función de la temperatura, más complicada que la de Einstein pero que presenta una concordancia excelente con los hechos para un grupo grande de sólidos cristalinos, en el que se incluye no sólo los monoatómicos sino sustancias como los cloruros de sodio, potasio, plata y plomo. La teoría de Debye da a C_v como una función de θ_D/T, donde θ_D, *temperatura característica de Debye,* está definida por

$$\theta_D = \frac{hv_m}{k} \tag{10}$$

Más aún, predice que C_v será cero a $T = 0$ y se aproximará al límite $3\,R$ a temperaturas más elevadas.

Otra valiosa contribución de esta teoría es que a muy bajas temperaturas hay una relación lineal entre C_v y T^3, es decir:

$$C_v = \left(\frac{12\,R\pi^4}{5\,\theta_D^3}\right) T^3 \tag{11a}$$

$$= aT^3 \tag{11b}$$

donde a es una constante dada por

$$a = \frac{12\,R\pi^4}{5\,\theta_D^3} \tag{12}$$

Esta ecuación conocida como *ley de la tercera potencia de Debye,* ha sido repetidamente confirmada. Como no es posible realizar determinaciones experimentales de los calores específicos por debajo de 15 ó 20°K, se utiliza esta ley para hallar las capacidades caloríficas de los sólidos a esas temperaturas.

Una deficiencia de la teoría de Debye es que da cuenta sólo de las capacidades caloríficas hasta un valor máximo de $3\,R$, sin embargo los metales alcalinos dan valores muy superiores a este límite a temperaturas elevadas. El exceso de absorción de energía se atribuye a la contribución electrónica de cuyo desplazamiento por medios térmicos no da cuenta esta teoría.

REFERENCIAS

1. M. J. Buerger, *Elementary Crystallography,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1956.
2. M. J. Buerger, *Crystal Structure Analysis,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1960.
3. C. W. Bunn, *Chemical Crystallography,* Oxford University Press, Nueva York, 1946.
4. Kraus, Hunt y Ramsdell, *Mineralogy,* McGraw-Hill Book Co., Inc., Nueva Yok, 1951.
5. K. Lonsdale, *Crystals and X-Rays,* D. Van Nostrand Co., Inc., Nueva York, 1949.
6. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond,* Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960.
7. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1948-1960.

PROBLEMAS

1. Un plano cristalino intersecta a los tres ejes cristalográficos en múltiplos de las distancias unidad $3/2$, 2 y 1. ¿Cuáles son los índices de Miller del plano?

Respuesta: (436).

2. Los índices de Miller de un plano del cristal son (210). (a) ¿Cuáles son los índices de Weiss? (b) ¿Cuál es el significado de éstos?

3. La reflexión de primer orden de un haz de rayos X para un cristal dado tiene lugar a 5° 15′. ¿Para qué ángulo tendrá lugar la reflexión de tercer orden?

Respuesta: 15° 56′.

4. La reflexión de primer orden de un haz de rayos X correspondiente a las caras (100) del cloruro de sodio tiene lugar en un ángulo de 6° 30′. (a) ¿Cuál es la longitud de onda de los rayos X utilizados? (b) ¿Cuál sería el ángulo de reflexión con rayos X de longitud de onda $\lambda = 1.50$ Å?

5. Si se usan rayos X de longitud de onda $\lambda = 1.540$ Å, hállese el ángulo que se obtendrá para los máximos de reflexión de segundo orden correspondientes a los planos (111) del cloruro sódico.

6. Las reflexiones de primer orden correspondientes a los planos (100), (110) y (111) de un cristal cúbico dado tienen lugar en ángulos de 7° 10′, 10° 12′ y 12° 30′ respectivamente. ¿A qué tipo de red cúbica pertenece el cristal?

7. El bromuro de cesio cristaliza en una celda unitaria cúbica de cuerpo centrado con una arista de 4.287 Å. (a) Calcular los ángulos para los cuales puede esperarse reflexiones máximas de segundo orden correspondientes a los planos (100), (110) y (111) cuando se usan los rayos X de una longitud de onda $\lambda = 0.500$ Å. (b) ¿Cuántas moléculas de bromuro de cesio habrá en la celda unitaria?

Respuesta: (a) 13° 29′; 9° 30′; 23° 49′; (b) Una.

8. La densidad del fluoruro de calcio es 3.180 g/cc a 20°C. Calcular las dimensiones de un cubo unitario de la sustancia que contiene cuatro iones Ca^{++} y ocho iones F^-.

Respuesta: 5.46 Å.

9. El aluminio cristaliza en una red cúbica de caras centradas y su densidad es 2.70 g/cc a 20°C. Calcular la distancia entre planos sucesivos (100) y la mínima entre átomos de aluminio del cristal.

10. El cloruro de cesio, cuya densidad es 3.97 g/cc, cristaliza en una red cúbica de cuerpo centrado cuya arista es de 4.12 Å, con un equivalente de una molécula por cubo unitario. A partir de estos datos hallar el valor del número de Avogadro.

11. El tungsteno cristaliza en una red cúbica de cuerpo centrado cuya arista mide 3.16 Å. (a) ¿Cuántos átomos de tungsteno están presentes en una celda unitaria? (b) ¿Cuál es la densidad del metal? *Respuesta:* (b) 19.3 g/cc.

12. Cierto compuesto cuya densidad es 4.56 g/cc, cristaliza en un sistema tetragonal con las distancias de la celda unitaria siguientes $a = b = 6.58$ Å y $c =$ 5.93 Å. Si la celda unitaria contiene cuatro moléculas, calcular el peso molecular del compuesto.

13. Demostrar que en el empaquetamiento cúbico centrado en las caras de esferas iguales $D = a/\sqrt{2}$, donde D es el diámetro de la esfera y a la longitud de la arista del cubo.

14. Demostrar que en el empaquetamiento cúbico de cuerpo centrado de esferas iguales $r = \sqrt{3}\ a/4$, donde r es el radio de la esfera y a la longitud de la arista.

15. A 1425°C el Fe(δ) cristaliza en una red cúbica de cuerpo centrado cuya arista es 2.93 Å. Suponiendo que los átomos son esferas empaquetadas, calcular (a) el radio de las esferas, (b) la distancia entre los centros vecinos, (c) el número de átomos de Fe por celda unitaria, y (d) el volumen total ocupado por átomo de Fe.

Respuesta: (a) 1.27 Å;
(b) 2.54 Å; (c) 2;
(d) 12.6 Å^3.

16. A 1100°C el Fe(γ) cristaliza en una red cúbica de caras centradas con una arista de longitud de 3.63 Å. Si suponemos que los átomos son esferas empaquetadas, calcular (a) el radio de las mismas, (b) la distancia entre los centros de las esferas vecinas, (c) el número de átomos de Fe por celda unitaria, y (d) el volumen total ocupado por átomo de Fe.

17. Supongamos que el Fe(γ) cristalizara en el sistema hexagonal y que el radio de sus átomos se determina de acuerdo con el problema 16, calcular (a) la distancia entre los átomos vecinos, (b) el número de átomos por celda unitaria, y (c) el volumen ocupado por átomo de Fe. Comparar estos resultados con los obtenidos en el problema precedente.

18. El CaO cristaliza en cubos de cara centrada con una distancia unitaria de 4.80 Å. (a) Calcular la distancia entre los dos iones en la red. (b) Compárese esta distancia con la predicha por los radios iónicos del Ca^{+2} y O^{-2}?

19. El cloruro amónico cristaliza en cubos de cuerpo centrado con una distancia unitaria de 3.87 Å. (a) Calcular la distancia entre los dos iones en la red. (b) Utilizando el radio del Cl^- dado en la tabla 2-7, hallar el radio del ion NH_4^+.

Respuesta: (b) 1.54 Å.

20. Para acelerar un electrón en un campo eléctrico a una velocidad de v cm/seg, debe realizarse un trabajo de Ve, donde V es la caída de potencial y $e = 4.803 \times 10^{-10}$ es la carga eléctrica, ambos en unidades electrostáticas (esu). Más aún, $300\,V = \mathcal{E}$, donde $\mathcal{E}$ es el potencial en voltios. De estos datos, dedúzcase la ecuación (6) de este capítulo.

21. Los electrones emitidos por un filamento caliente se aceleran bajo un campo eléctrico hasta que su velocidad es 5×10^9 cm/seg. Hallar la longitud de onda de los electrones, y el potencial requerido para lograr esta longitud de onda.

Respuesta: 0.146 Å; 7110 voltios.

22. ¿Cuál será la velocidad de los neutrones a fin de lograr que su longitud de onda sea de 0.60 Å?

23. A 20°K, la capacidad calorífica por átomo gramo de plata es de 0.39 cal/°K. Suponiendo que es válida la ley de Debye de la tercera potencia, calcular la capacidad calorífica por átomo gramo a 1°K.

24. Utilizando los datos del problema 23, calcular la temperatura característica de Debye y la frecuencia de vibración límite de la plata.

3

LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Una de las manifestaciones más fundamentales de la naturaleza es la energía que acompaña a todos los cambios y transformaciones. Así, fenómenos tan diversos como la caída de una piedra, el movimiento de una bola de billar, la combustión del carbón, o el crecimiento y reacciones de los mecanismos complejos de los seres vivientes, todos comprenden alguna absorción, emisión y redistribución de la energía. La forma más común en que ésta aparece y hacia la cual tienden las demás, es el calor. Junto a él se produce energía mecánica en el movimiento de cualquier mecanismo; energía eléctrica cuando una corriente calienta un conductor o es capaz de realizar un trabajo mecánico o químico; energía radiante inherente a la luz visible y a la radiación en general; y finalmente la energía química almacenada en todas las sustancias, que se pone de manifiesto cuando aquéllas realizan una transformación. Tan diferentes y diversas como a primera vista cabe suponerlas, sin embargo, están ligadas íntimamente entre sí, y bajo ciertas condiciones se efectúa una conversión de una en otra. Es materia de la *termodinámica* estudiar tales interrelaciones que tienen lugar en los sistemas, y sus leyes, que son aplicables a todos los fenómenos naturales, se cumplen rigurosamente ya que están basadas en la conducta de los sistema macroscópicos, es decir con gran número de moléculas en vez de los microscópicos que comprenden un número reducido de ellas. Aún más, la termodinámica no considera el tiempo de transformación. Su interés se centra en los estados inicial y final de un sistema sin mostrar ninguna curiosidad por la velocidad con que tal cambio se produce.

La energía de un sistema dado es cinética, potencial o ambas a la vez. La primera es debida a su movimiento, bien sea molecular o del cuerpo como un todo. Por otra parte, la potencial es aquella clase de energía que un sistema posee en virtud de su posición, es decir, por su estructura o configuración respecto a otros cuerpos. El contenido de energía total de cualquier sistema es la suma de las anteriores, y aunque su valor absoluto puede calcularse teniendo en cuenta la famosa relación de Einstein $E = mc^2$, donde E es la energía, m la masa, y c la velocidad de la luz, este hecho nos sirve de poco en las consideraciones ordinarias de la termodinámica. El motivo es, que las energías involucradas son tan grandes que cualquier cambio de ellas como resultado de los procesos físicos o químicos es insignificante.

Así los cambios de masa resultantes de aquellas transferencias son imponderables por lo cual la termodinámica prefiere tratar con tales diferencias de energía que son medibles y se expresan en diversos sistemas de unidades. Por ejemplo las unidades cgs de energía mecánica, eléctrica o térmica son el *ergio,* el *julio* y la *caloría.* La relación entre la unidad mecánica de trabajo y la térmica se conoce como *equivalente mecánico del calor.* Las primeras determinaciones de este equivalente por Joule fueron la piedra fundamental que permitió establecer la primera ley de la termodinámica.

SISTEMA

Este término muy usual, se define como cualquier porción del universo aislado en un recipiente inerte, que puede ser real o imaginario, con el fin de estudiar el efecto de las diversas variables sobre él. A su vez la porción de universo excluido del sistema se denomina "contorno". El contenido de un sistema puede variar ampliamente desde una cantidad pequeña de agua, por ejemplo, hasta el universo total.

Las interacciones entre un sistema y su contorno, son muy importantes en termodinámica y cuando entre ambos existe intercambio de materia y energía tenemos un *sistema abierto,* y *aislado* en caso contrario. Se llama sistema *cerrado* aquel que no intercambia materia con sus alrededores pero sí energía.

Un sistema *homogéneo* contiene únicamente una fase, mientras que uno *heterogéneo* contiene más de una. Se define por fase la porción homogénea de un sistema, físicamente diferenciable y separable mecánicamente. Si en el sistema "agua" coexisten el hielo, el líquido y el vapor, cada forma constituye una fase separada de otras por un límite. Aún más, cada fase puede ser continua como la líquida o gaseosa o dividida en porciones menores como una masa de cristales de hielo. El término "separable mecánicamente" de la definición significa que las fases pueden se-

pararse entre sí por operaciones tales como la filtración, sedimentación, decantación u otros procedimientos mecánicos, como por ejemplo la recolección a mano de los cristales. No incluye, sin embargo, otros procedimientos de separación tales como la evaporación, destilación, adsorción, o extracción. Como los gases son miscibles totalmente, sólo es posible un sistema de una fase gaseosa. Con líquidos o sólidos no parece existir un límite teórico al número posible de fases, pero ocho[1] es el máximo de fases líquidas observadas en un sistema.

Las fases presentes en un sistema son sustancias puras como el N_2, H_2O, NaCl, o C_2H_6 o soluciones de éstas. Una solución verdadera, está definida como una *mezcla físicamente homogénea de dos o más sustancias.* Esta definición no señala restricción sobre el estado de agregación o la cantidad relativa de constituyentes. En consecuencia una solución puede ser gaseosa, líquida o sólida y variar de composición dentro de límites muy amplios. Este hecho excluye a los compuestos puros de la clasificación, porque persiste una relación fija y definida entre los constituyentes de un compuesto.

PROPIEDADES Y VARIABLES DE UN SISTEMA

Las propiedades de un sistema se dividen en dos clases: intensivas y extensivas. Estas son las que dependen de la cantidad de sustancia del sistema, por ejemplo, la masa total, el volumen y la energía. Por otra parte, las propiedades intensivas son aquellas cuyo valor es independiente de la cantidad total siendo función de la concentración de sustancia, así tenemos a la densidad, índice de refracción, y masa, volumen o energía molar.

En ausencia de fuerzas especiales, como los campos magnéticos o eléctricos, las propiedades extensivas de una sustancia pura, dependen de *dos* de las tres variables, P, V y T, y el número de moles, n, de la sustancia presente. Sólo dos de las variables de estado son independientes, porque en principio se supone que el sistema posee una ecuación que relaciona P, V, y T; esto hace que una de las variables resulte dependiente. En nuestra actual discusión elegiremos a las variables P y T como dos independientes. En consecuencia, cuando n es constante las propiedades extensivas de un sistema dependen únicamente de P y T, igual conclusión se aplica a las intensivas. Por definición éstas son independientes de n y de aquí que P y T son las únicas variables independientes involucradas.

Cuando se trata de soluciones la situación es distinta. Las propiedades extensivas son función de P, T y el número de moles de los diferentes constituyentes presentes, es decir, n_1, n_2, n_3, etc. A su vez las intensivas dependen de P, T y las concentraciones de las diversas especies. El número de variables de estas últimas es una menos que el total de constituyentes de la

[1] Kittsley y Goeden, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4841 (1950).

solución por la razón siguiente: Si expresamos la concentración en fracción molar, la especificación de todas menos una de éstas da la última de ellas por sustracción de la unidad, que es la suma de todas las fracciones molares.

Una vez que se hallan especificados los valores de las variables independientes de un sistema el estado del mismo queda determinado. Para devolver el sistema a sus condiciones iniciales, las variables deben ajustarse a su valor original. Este hecho por el cual el estado de un sistema se repite al repetir el valor de las variables, se conoce como principio de reproducibilidad de los estados.

METODOS DE EXPRESION DE LA CONCENTRACION DE LAS SOLUCIONES

Según el propósito particular de cada caso, existen muchos procedimientos por los cuales se puede expresar la concentración, los más comunes son:

Tomando el peso como base:

1. Porcentaje o fracción de sustancia, en peso, disuelta.
2. Peso de sustancia disuelta por peso definido de cada constituyente.
3. Peso de sustancia disuelta por peso definido total de solución.
4. Molalidad-número de moles de sustancia disuelta por 1000 g de solvente.
5. Fracción molar.

Tomando como base el volumen.

1. Por ciento o fracción de sustancia disuelta, expresada en volumen.
2. Peso de la sustancia disuelta para un volumen dado de solución.
3. Molaridad-número de moles de sustancia disuelta por litro de solución.
4. Normalidad-número de equivalentes de sustancia disuelta por litro de solución..

Todos estos esquemas son en sí suficientemente explicativos y conocidos del estudiante. De los diversos procedimientos enumerados antes, los que se expresan en base al peso son independientes de la temperatura, es decir, las concentraciones son las mismas a todas las temperaturas, mientras que las que se basan en el volumen variarán con aquélla, de manera que dependen de la expansión térmica de la solución.

CANTIDADES MOLARES PARCIALES

Consideraremos una solución compuesta de j constituyentes, y designemos por n_1, n_2, $\cdots$ n_j los números de moles de los diferentes constituyentes

presentes. Supongamos que G es una propiedad extensiva del sistema. Entonces, por cuanto se dijo anteriormente G debe ser una función de P, T y el número de moles de los diversos constituyentes presentes, o

$$G = \phi(P,T,n_1,n_2,\cdots n_j) \tag{1}$$

La diferenciación parcial de la ecuación (1) nos da para dG

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_i} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_i} dn_2 + \cdots \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{P,T,n_i} dn_j \tag{2}$$

donde n_i representa en cada caso todos los valores de n excepto aquel respecto al cual se diferencia G. Si escribimos ahora

$$\bar{G}_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_i} \tag{3}$$

$$\bar{G}_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_i} \tag{4}$$

$$\bar{G}_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{P,T,n_i} \tag{5}$$

la ecuación (2) se transforma en

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \cdots \bar{G}_j dn_j \tag{6}$$

Aún más, a una temperatura y presión constante los dos primeros términos de la ecuación (6) son cero, y así obtendremos:

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \cdots \bar{G}_j dn_j \tag{7}$$

Por uso del teorema de Euler de las funciones homogéneas, la ecuación (7) se integra para dar

$$G = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 + \cdots \bar{G}_j n_j \tag{8}$$

La ecuación (8) enseña que cualquier propiedad extensiva de una solución puede a temperatura y presión constantes, expresarse como una suma de productos $\bar{G}n$ para cada uno de los componentes individuales de la solución. Más aún, como en cada producto n representa un factor de potencia, $\bar{G}$, la *cantidad molar parcial* representa un factor de intensidad. En consecuencia, las cantidades molares parciales representan propiedades intensivas

de una solución. Cuando la ecuación (8) se diferencia de una manera total, obtendremos:

$$\begin{aligned} dG &= \bar{G}_1 dn_1 + n_1 d\bar{G}_1 + \bar{G}_2 dn_2 + n_2 d\bar{G}_2 + \cdots \bar{G}_j dn_j + n_j d\bar{G}_j \\ &= (\bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \cdots \bar{G}_j dn_j) \\ &\qquad + (n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \cdots n_j d\bar{G}_j) \end{aligned} \tag{9}$$

Pero, de acuerdo con la ecuación (7) dG está dada por el primer término del paréntesis del lado derecho de la ecuación (9), y en consecuencia el segundo término debe ser cero. Así que en general obtendremos

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \cdots n_j d\bar{G}_j = 0 \tag{10}$$

y para dos constituyentes únicamente, es decir, una solución binaria,

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 = 0 \tag{11a}$$

o

$$d\bar{G}_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\bar{G}_2 \tag{11b}$$

Las ecuaciones (10) y (11) son dos formas de la de *Gibbs-Duhem,* y enseñan que las cantidades molares parciales no son independientes entre sí y que la variación de una cantidad molar parcial afecta a las restantes en la forma dada por las ecuaciones. Por ejemplo, la ecuación (11b) indica que si $d\bar{G}_1$ es positiva, es decir, $\bar{G}_1$ incrementa, entonces $d\bar{G}_2$ debe ser negativa y $\bar{G}_2$ debe decrecer al mismo tiempo, y viceversa. El significado de esta conducta aparecerá cuando discutamos las soluciones con mayor detalle en el capítulo 8.

DETERMINACION DE LAS CANTIDADES MOLARES PARCIALES

Las cantidades molares parciales se determinan por gran número de procedimientos gráficos o analíticos de los cuales discutiremos sólo tres. De manera específica, supongamos que se desea determinar los volúmenes molares parciales de una solución binaria, y que con este propósito medimos el volumen total V de la solución como una función de la molalidad m de soluto. Como por definición aquélla representa el número de moles de soluto para 1000 g de solvente, el número de moles de solvente presentes en cada instante es fijo y está dado por $n_1 = 1000/M_1$, donde M_1 es el peso molecular de solvente. De nuevo, m debe ser n_2. Por esa razón, si graficamos V contra m, figura 3-1(a) y determinamos las pendientes de las curvas a diferentes concentraciones tales como A y B estas pendientes serán los valores de $\bar{V}_2$ a concentraciones seleccionadas. Habiendo obtenido

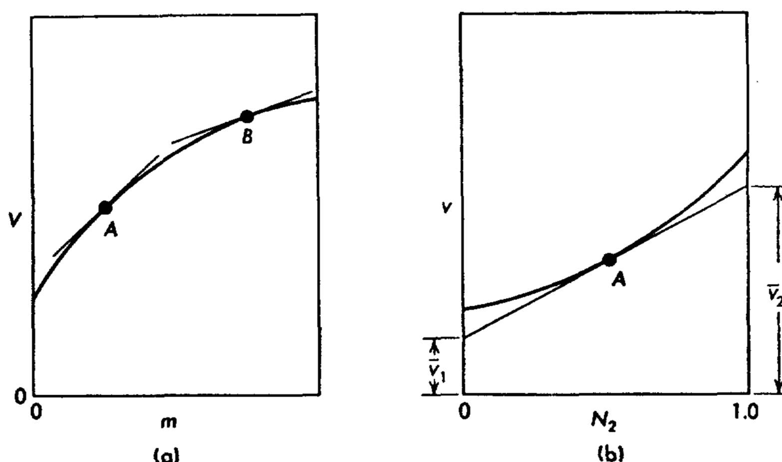


Figura 3–1. Determinación gráfica de las cantidades molares parciales.

así $\bar{V}_2$ los valores correspondientes de $\bar{V}_1$ se calculan por sustitución de V, n_1 y n_2 para cada concentración en la ecuación (8), que en este caso toma la forma

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \tag{12}$$

Un método distinto de manejar los mismos datos es el siguiente. Calculamos a partir de V, n_1 y n_2 la cantidad

$$v = \frac{V}{n_1 + n_2}$$

y graficamos v contra la fracción molar de soluto N_2, figura 3-1(b). Si ahora trazamos una tangente a la curva en cualquier punto tal como A, se demuestra que la intersección de la tangente sobre el eje en $N_2 = 0$ nos da $\bar{V}_1$ y en intersección en $N_2 = 1.0$ da $\bar{V}_2$. Repitiendo este procedimiento en diferentes puntos de la curva $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$ pueden ser evaluados para las soluciones de distintas concentraciones.

Aún un tercer procedimiento de manipular los datos involucra una expresión analítica de V como una función de m. Supongamos que V como función de m se expresa por la relación

$$V = a + bm + cm^2 \tag{13}$$

donde a, b, y c son constantes a una temperatura dada y presión. La diferenciación de la ecuación (13) con respecto a m nos da entonces $\bar{V}_2$, es decir

$$\bar{V}_2 = \frac{\partial V}{\partial m} = b + 2\,cm \tag{14}$$

y la sustitución de las ecuaciones (13) y (14) en la ecuación (12) da para $\bar{V}_1$

$$\begin{aligned} a + bm + cm^2 &= \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 m \\ &= \bar{V}_1 n_1 + (b + 2\,cm)m \\ \bar{V}_1 &= \frac{a - cm^2}{n_1} \end{aligned} \tag{15}$$

Aunque los métodos anteriores de determinación de las cantidades molares parciales se describieron en función de los volúmenes de la solución, son aplicables de igual manera a otras propiedades extensivas de una solución.

LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Después de estos preliminares estamos en condiciones de estudiar la primera ley termodinámica que establece la conservación de la energía, es decir, ésta ni se crea, ni se destruye. En otras palabras, esta ley se formula diciendo que para una cantidad dada de una forma de energía que desaparece otra forma de la misma aparecerá en una cantidad igual a la cantidad desaparecida. Para ser más específicos consideremos el destino de cierta cantidad de calor q agregada al sistema. Esta cantidad dará origen a un incremento de la energía interna del sistema y también efectuará cierto trabajo externo como consecuencia de dicha absorción calorífica. Si designamos por ΔE al incremento de energía interna del sistema y w al trabajo hecho por el sistema sobre el contorno, entonces por la primera ley tendremos:

$$\begin{aligned} \Delta E + w &= q \\ \Delta E &= q - w \end{aligned} \tag{16}$$

La ecuación (16) constituye el establecimiento matemático de la primera ley. Como la energía interna depende únicamente del estado de un sistema, entonces el cambio de la misma ΔE, involucrado en el paso de un estado donde la energía es E_1 a otro donde es E_2 debe estar dada por

$$\Delta E = E_2 - E_1 \tag{17}$$

ΔE depende así únicamente de los estados inicial y final del sistema y de ninguna manera de la forma en que se ha realizado tal cambio.

Estas consideraciones *no* se aplican a w y q, porque la magnitud de éstas, depende de la manera en que se efectúa el trabajo en el paso del estado inicial al final. El símbolo w representa el trabajo total hecho por un sistema. En una celda galvánica, por ejemplo, w puede incluir la energía eléctrica proporcionada, mas, si hay cambio de volumen, cualquier ener-

gía utilizada para efectuar la expansión o contracción contra una presión oponente p. Ahora estamos interesados solamente en el trabajo mecánico o de presión contra volumen desarrollado en el proceso; y esta energía se deduce fácilmente de la manera siguiente.

Consideremos un cilindro, figura 3-2, de sección transversal A ajustado con un pistón p. Entonces como la presión es una fuerza por unidad de

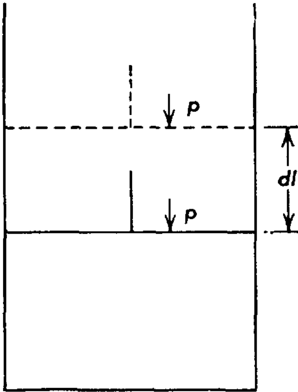


Figura 3-2. Trabajo de presión volumen.

área, la fuerza total que actúa sobre el pistón es $f = pA$. Si éste se desplaza ahora una distancia dl, el trabajo dw realizado es

$$dw = fdl = pAdl$$

Pero Adl es un elemento de volumen, dV, barrido por el émbolo en su movimiento. De aquí

$$dw = pdV \tag{18}$$

y, por integración entre los límites V_1 y V_2

$$w = \int_{V_1}^{V_2} pdV \tag{19}$$

Si el único trabajo hecho por el sistema es de esta naturaleza, entonces la sustitución de la ecuación (19) en la (16) nos da para la primera ley, la expresión

$$\Delta E = q - \int_{V_1}^{V_2} pdV \tag{20}$$

Las ecuaciones (19) y (20) son perfectamente generales y aplicables al cálculo de w, q, y ΔE, en cualquier expansión o contracción de un sistema. Sin embargo, bajo condiciones especiales estas ecuaciones pueden tomar formas particulares:

1. *El volumen es constante.* Cuando éste no varía: $dV = 0$, $dw = 0$ y la ecuación (20) se convierte en

$$\Delta E = q \qquad \textbf{(21)}$$

2. *La presión de oposición es cero.* Un proceso de este tipo se denomina *expansión libre.* Aquí $p = 0$, dw $= 0$ y de nuevo $\Delta E = q$.
3. *La presión de oposición constante.* Si $p =$ constante, entonces la ecuación (19) por integración nos da

$$w = p(V_2 - V_1) \qquad \textbf{(22)}$$

y la ecuación (20) se convierte en

$$\Delta E = q - p(V_2 - V_1) \qquad \textbf{(23)}$$

4. *La presión oponente es variable.* Cuando p es variable debe quedar establecida como una función de V para una situación dada antes de que la ecuación (19) sea integrable. Si no se dispone de una función analítica, la integración puede llevarse a cabo por un procedimiento gráfico de p contra V, determinando el área bajo la curva. Una vez que w ha sido determinada, se reemplaza en la ecuación (20) para obtener ΔE, o q, según el caso.

El trabajo involucrado en la expansión de sólidos o líquidos es pequeño, y frecuentemente despreciable. Sin embargo, no sucede igual con los gases, donde los cambios de volumen pueden ser grandes. En todos los cálculos de w que comprendan expansiones de gas, debe quedar claramente entendido que exceptuando las condiciones señaladas más abajo, *la presión que determina el trabajo realizado, no es la presión del gas P, sino aquélla contra la cual el gas está trabajando, es decir, p.* Una vez que nos damos cuenta de este hecho no hay dificultad en realizar cálculos. Más aún, cuando $V_2 > V_1$, entonces el proceso es de expansión, w es positivo, y el trabajo hecho por el gas sobre su contorno. Si $V_2 < V_1$, sucede todo lo contrario.

De la discusión anterior resulta evidente que para un cambio dado la magnitud de w depende de la forma en que se efectúa el trabajo, y por ese motivo w no puede ser una función de estado. De nuevo, como para un cambio dado ΔE tiene un valor fijo q debe variar con w y resulta dependiente del camino seguido por el proceso.

Las cantidades q, w, y ΔE son experimentalmente medibles, pero las magnitudes de E no lo son, este último hecho no es un obstáculo en termodinámica, ya que estamos interesados principalmente en los cambios de E y no en los valores absolutos.

REVERSIBILIDAD Y TRABAJO MAXIMO

Cualquier proceso, que se conduce de forma que en cada etapa la fuerza impulsora es sólo infinitesimalmente mayor que la opuesta y que puede invertirse al incrementar ésta un infinitésimo, se denomina proceso *reversible* y otro que no satisface estos requisitos se dice *irreversible.*

Hablando con propiedad, los procesos reversibles son imposibles en la naturaleza ya que exigirían para su realización un tiempo infinito, y en consecuencia todos los procesos naturales deben ser irreversibles. De cualquier manera, el concepto de reversibilidad es tan valioso teórica y prácticamente, que se justifica su empleo. Además a la reversibilidad puede uno acercarse muy estrechamente. Así en el método potenciométrico de medición de potenciales de las celdas galvánicas, el voltaje de éstas, está opuesto por otro hasta que prácticamente no fluye corriente. Haciendo la fuerza de oposición sólo ligeramente menor a la de la celda, ésta, descarga o vuelve a cargar cuando la citada fuerza vuelve a hacerse mayor que la de la celda. De esta manera, una corriente cualquiera que fluye por el circuito tiene que realizar trabajo contra el potencial que en todas las ocasiones es ligeramente menor al propio. Este dispositivo es la aproximación más estrecha que hasta el presente puede hacerse a un proceso realmente reversible.

Ahora procederemos a demostrar que el trabajo lograble en un proceso dado, bajo condiciones reversibles es el máximo posible y que es el mínimo requerido para invertirlo.

De los argumentos señalados anteriormente resulta evidente que la cantidad de trabajo que un sistema tiene que realizar respecto a un cierto cambio depende de la oposición que el sistema experimente a su modificación. Cuanto mayor es la resistencia, también lo es el trabajo necesario para sobrepasarla. Para ser más específicos, consideremos la expansión de un gas frente a una presión externa p para una cambio infinitesimal de volumen dV. El trabajo realizado es pdV. Cuando p es cero, es decir, cuando el sistema expande frente al vacío el pistón de encierro no experimenta ninguna fuerza restrictiva y si aquel no sufre fricción y es sin peso $pdV = 0$. Sin embargo, a medida que p aumenta desde cero, debe realizarse mayor trabajo conforme la presión se aproxima a la del mismo gas.

Cuando se alcanza este punto, se establece un equilibrio de fuerzas y ya no hay más cambio de volumen. Si continuamos incrementando la presión, ésta se llega a hacer mayor que la del gas, y hay una contracción realizándose un trabajo *sobre* el sistema en vez de *por* el mismo. Es evidente, por la descripción, que el trabajo que puede realizarse por un sistema es máximo cuando la presión de oposición p difiere sólo un infinitésimo en magnitud de la interna del propio gas. Pero éstas son exactamente las condiciones definidas por la reversibilidad de un proceso. De aquí concluimos que

se logra un trabajo máximo de un sistema cuando tiene lugar cualquier cambio que sea totalmente reversible. Aún más, bajo condiciones reversibles la presión externa p difiere sólo un infinitésimo de la del gas mismo P. Podemos pues reemplazar p por P en todas las expresiones dadas con anterioridad para w, y obtener w_m, que es el trabajo máximo que puede efectuarse en la expansión reversible de un gas.

Consideremos ahora la compresión reversible. Como la presión del gas es P, la presión mínima requerida para comprimirlo será $P + dP$. En consecuencia, como la presión de oposición es P, el trabajo mínimo exigido para realizar un cambio de volumen dV será PdV, que es exactamente igual y de signo contrario al reversible de expansión del gas. Si la fuerza motriz se hace mayor que $P + dP$, el proceso se hace irreversible, y será preciso mayor trabajo que PdV para llevar a cabo la compresión.

LA ENTALPIA DE UN SISTEMA

Los cambios térmicos a presión constante se expresan más adecuadamente mediante otra función H, llamada *entalpía* o *contenido calorífico* de un sistema. Esta función se define por la relación:

$$H = E + PV \tag{24}$$

donde P y V son la presión y el volumen *del sistema*. Como E y PV se encuentran totalmente caracterizadas por el estado del sistema, H es también una función de estado y es completamente independiente de la manera en que se logra aquél. En consecuencia el cambio de entalpía, ΔH, puede escribirse así:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \tag{25}$$

donde H_2 es la entalpía del sistema en su estado final y H_1 en el estado inicial. Al sustituir H_2 y H_1 por sus equivalentes de la ecuación (24), obtenemos para ΔH

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_2 - H_1 \\ &= (E_2 + P_2V_2) - (E_1 + P_1V_1) \\ &= (E_2 - E_1) + (P_2V_2 - P_1V_1) \\ &= \Delta E + (P_2V_2 - P_1V_1) \end{aligned} \tag{26}$$

La ecuación (26) es la definición más general de ΔH. Cuando la presión permanece constante durante el proceso, entonces:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E + P(V_2 - V_1) \\ &= \Delta E + P\Delta V \end{aligned} \tag{27}$$

es decir, el cambio de entalpía a presión constante es igual al incremento en energía interna más cualquier trabajo de presión-volumen realizado. De aquí que a presión constante ΔH represente el calor absorbido en pasar del estado inicial al final, *con tal que sólo se efectúe trabajo debido*

a P-V. Cuando las presiones inicial y final no son iguales, se calcula ΔH no por medio de la ecuación (27) sino por la (26).

En este libro utilizaremos la convención de que cualquier ganancia en cantidad por parte del sistema es positiva y las pérdidas son negativas. Sobre esta base, los valores de q, ΔE y ΔH que son mayores de cero corresponden a la absorción de calor por el sistema y a incrementos en E y H del sistema. Viceversa, cuando estas cantidades son menores que cero denotan pérdida de calor por el sistema y decrementos en E y H. Finalmente cuando $w > 0$ se realiza trabajo *por* el sistema, mientras que cuando $w < 0$ el trabajo es efectuado *sobre* el sistema.

CAPACIDAD CALORIFICA

Consideremos una cantidad de calor muy pequeña dq añadida a un sistema y supongamos que como resultado de la absorción de calor el ascenso de temperatura producido es dT. Entonces la cantidad de calor requerida para producir un ascenso de temperatura de un grado es

$$C = \frac{dq}{dT}$$

y C es así la capacidad calorífica del sistema. Ahora, de la ecuación (20) obtenemos $dq = dE + pdV$ y de aquí:

$$C = \frac{dE + pdV}{dT} \qquad \textbf{(28)}$$

Cuando el volumen se mantiene constante $dV = 0$, y la ecuación (28) se reduce a

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \qquad \textbf{(29)}$$

Esta ecuación es la relación termodinámica que define C_v y nos dice que es la velocidad de cambio de la energía interna con la temperatura a volumen constante.

Sin embargo, cuando la absorción de calor ocurre reversiblemente a presión constante, entonces $p = P$, y la ecuación (28) se transforma en

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Pero, si diferenciamos la ecuación (24) con relación a T a presión constante P obtenemos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

En consecuencia

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad \textbf{(30)}$$

que es la definición termodinámica de C_p; es decir, es el cambio de entalpía con la temperatura a presión constante.

La diferencia entre las dos capacidades caloríficas se deduce fácilmente por un argumento termodinámico. De las ecuaciones (29) y (30) obtenemos

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{31}$$

Pero, $H = E + PV$. Diferenciando esta cantidad con respecto a la temperatura a presión constante obtendremos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{32}$$

y por sustitución de la ecuación (32) en la (31) resulta

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{33}$$

El problema ahora radica en relacionar el primer y tercer término de la derecha de la ecuación (33), para lo cual procedemos así: la energía interna E será en general una función de cualquiera de dos de las tres variables P, V, T. Si elegimos a T y V como las independientes, entonces:

$$E = f(T,V)$$

y

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \tag{34}$$

dividiendo ambos lados de la ecuación por dT e imponiendo la condición de que la presión es constante, obtenemos:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{35}$$

y la ecuación (35) sustituida en la (33) nos da finalmente

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \tag{36}$$

La ecuación (36) es completamente general. Veremos más adelante cómo se puede usar ésta para obtener la diferencia de las dos capacidades caloríficas.

DEPENDENCIA DE LAS FUNCIONES DE ESTADO DE LAS VARIABLES

Hemos definido hasta aquí dos cantidades que son funciones del estado del sistema, es decir, E y H, y también C_v y C_p. Si nos referimos únicamente a las sustancias puras, entonces estas cantidades son función de dos

cualesquiera de las tres variables P, V y T. Al tratar con estas variables se encontró que E y C_v se expresan más adecuadamente en función de T y V, mientras que para H y C_p la elección más conveniente es T y P.

Si comenzamos ahora con el hecho de que $E = f(T, V)$, entonces:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \tag{37}$$

De acuerdo con la ecuación (29), $(\partial E/\partial T)_V = C_v$. Una expresión correspondiente para $(\partial E/\partial V)_T$ no puede lograrse sin la segunda ley de la termodinámica. Sin embargo por razones pedagógicas supondremos su valor aquí; que se someterá a prueba en el capítulo 5, lo cual nos permite establecer

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{38}$$

Sustituyendo estos valores de las derivadas parciales en la ecuación (37) obtendremos:

$$dE = C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV \tag{39}$$

El primer término del lado derecho en la ecuación (39) nos da el efecto del cambio de temperatura a volumen constante sobre E, mientras que el segundo proporciona el efecto del cambio de volumen a temperatura constante.

Consideraciones semejantes de H como una función de T y P dan

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \tag{40}$$

Pero $(\partial H/\partial T)_P = C_p$. De nuevo sujeto a prueba en el capítulo 5,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{41}$$

En consecuencia

$$dH = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP \tag{42}$$

El primer término en la ecuación (42) nos da la variación de H con la temperatura a presión constante, mientras que el segundo nos muestra el efecto de la presión, a temperatura constante.

El efecto del cambio de volumen en C_v se deduce por diferenciación de la ecuación (29) respecto al volumen a temperatura constante y utilizando la ecuación (38). El resultado es

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \tag{43}$$

Análogamente, el efecto de la presión en C_p se deduce de la diferenciación de la ecuación (30) respecto a P, a T constante, utilizando la ecuación (41). Así obtenemos:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \tag{44}$$

COMPORTAMIENTO TERMODINAMICO DE LOS GASES IDEALES

Para ilustrar el uso de las ecuaciones anteriores y deducir también algunas conclusiones importantes consideraremos ahora, el comportamiento de los gases ideales. La ecuación (38) se usa para hallar la dependencia de E en V a T constante de esta manera: Para un gas ideal $PV = nRT$. La diferenciación de esta expresión respecto a T a volumen constante nos da

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

que por sustitución en la ecuación (38), nos da

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= \frac{nRT}{V} - P \\ &= 0\end{aligned} \tag{45}$$

En consecuencia *la energía interna de un gas ideal es independiente del volumen* y función únicamente de la temperatura. Esta conclusión es idéntica con la alcanzada en el capítulo 1 en base a la teoría cinética. De nuevo, si diferenciamos la ley de los gases ideales con respecto a la temperatura a presión constante, obtendremos:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

que, cuando se inserta en la ecuación (41) enseña que:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= V - \frac{nRT}{P} \\ &= 0\end{aligned} \tag{46}$$

De aquí que *la entalpía de un gas ideal es independiente de la presión* y es función únicamente de la temperatura.

De estas deducciones se sigue también que C_v y C_p son funciones de T únicamente, independientes del volumen y la presión. Por esa razón:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{47}$$

y

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = 0 \tag{48}$$

Más aún, como para un gas ideal $(\partial E/\partial V)_T = 0$ la ecuación (36) se reduce a

$$C_p - C_v = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Pero para un gas ideal

$$P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nR$$

y así hallamos que

$$C_p - C_v = nR$$

para n moles, o para uno solo

$$C_p - C_v = R \tag{49}$$

Esta conclusión es de nuevo la misma que la obtenida a partir de la teoría cinética de los gases en el capítulo 1.

PROCESOS ISOTERMICOS Y ADIABATICOS

Las relaciones de energía y el estado de cualquier sistema durante un proceso dependen no solamente de la manera en que el trabajo se ha efectuado, sino también de ciertas condiciones experimentales impuestas sobre el sistema como un todo. Dos restricciones tales, de importancia especial involucran procesos efectuados bajo (a) condiciones isotérmicas (b) adiabáticas. Un proceso *isotérmico* es cualquiera realizado de manera que la temperatura permanece constante durante toda la operación. A su vez, un proceso *adiabático* es aquél en que no hay absorción ni desprendimiento de calor por parte del sistema.

PROCESO ISOTERMICO EN LOS GASES IDEALES

Como la energía interna de los gases ideales es una función de la temperatura únicamente, la imposición de una temperatura constante significa también constancia en E y de aquí que $\Delta E = 0$. La inserción de este criterio para un cambio isotérmico en los gases *ideales* en la ecuación (20) nos da

$$q = w = \int_{V_1}^{V_2} p dV \tag{50}$$

Vemos por ese motivo, que en tal proceso todo el trabajo realizado será a expensas del calor absorbido, o cualquier calor obtenido procederá del trabajo hecho sobre el sistema. La magnitud de q dependerá obviamente de la manera en que el trabajo se llevó a cabo y puede variar desde cero para una expansión libre a un máximo cuando se logra la reversibilidad.

La expresión para el trabajo máximo, w_m, obtenida cuando un gas ideal

se expande *isotérmica y reversiblemente* puede deducirse de esta forma: Bajo condiciones reversibles $p = P = nRT/V$. Al sustituir este valor de p en la ecuación (50) obtendremos

$$w_m = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRTdV}{V}$$
$$= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

e integrando

$$w_m = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{51}$$

La ecuación (51) nos da *el trabajo máximo* alcanzable en una expansión isotérmica reversible de n moles de un gas ideal desde un volumen V_1 a V_2 a la temperatura T. De nuevo, como la temperatura es constante $V_2/V_1 = P_1/P_2$ de acuerdo con la ley de Boyle y por tanto la ecuación (51) puede escribirse en la forma equivalente

$$w_m = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \tag{52}$$

La aplicación de la ecuación (51) y la diferencia entre el trabajo reversible isotérmico o el simplemente isotérmico, realizado contra una presión constante, se comprende mejor mediante los ejemplos siguientes:

Ejemplo (a): Hallar el trabajo realizado cuando dos moles de hidrógeno se expanden isotérmicamente de 15 a 50 litros contra una *presión constante* de una atmósfera a la temperatura de 25°C. Mediante la ecuación (22), obtenemos

$$w = p(V_2 - V_1) = 1(50 - 15) = 35 \text{ litro-atm}$$
$$= 847 \text{ cal}$$

Ejemplo (b): Calcular el trabajo efectuado cuando dos moles de hidrógeno se expanden *isotérmica* y *reversiblemente* a 25°C de 15 a 50 litros. Si usamos la ecuación (51) tendremos

$$w_m = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.303\, nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$
$$= (2.303 \times 2 \times 1.987 \times 298.2) \log \frac{50}{15}$$
$$= 1427 \text{ cal}$$

Los calores absorbidos durante las expansiones son iguales a w en ambos casos y valen 847 y 1427 calorías en (a) y (b) respectivamente. La variación de energía interna es cero en los dos ejemplos, ya que no hay ningún cambio de temperatura.

Con los gases reales $\Delta E \neq 0$ en condiciones isotérmicas, pues aun entonces hay una variación de energía interna debida a un cambio de volumen o de presión. Igual conclusión se aplica a ΔH.

PROCESOS ADIABATICOS EN LOS GASES IDEALES

Como en este caso no hay intercambio de calor entre un sistema y sus alrededores, resulta que $q = 0$, e introduciendo este criterio para un proceso adiabático en la ecuación (16) tenemos

$$\Delta E = -w \tag{53}$$

De la ecuación (53) se sigue que cualquier trabajo en un proceso adiabático se realiza a expensas de la energía interna y conforme aquel va efectuándose, la energía interna del sistema disminuye y en consecuencia desciende la temperatura. Por el contrario, si se hace trabajo *sobre* el sistema todo él incrementa la energía interna del sistema y en consecuencia se eleva la temperatura.

Una ecuación que todo gas ideal debe obedecer en cualquier etapa de una expansión reversible adiabática, se deduce fácilmente a partir de la ecuación (53). Supongamos n moles de un gas ideal a la presión P y volumen V. Para un incremento de volumen infinitesimal dV y presión P, el trabajo realizado es PdV, y como es a expensas de la energía interna del gas, ésta debe *disminuir* en la proporción dE. Según la ecuación (53), tendremos, por ese motivo:

$$PdV = -dE$$

Sin embargo por la ecuación (29) $dE = nC_v dT$, y por lo tanto:

$$PdV = -dE = -nC_v dT \tag{54}$$

Además, como $P = nRT/V$, la ecuación (54) se convierte en

$$\frac{nRTdV}{V} = -nC_v dT$$

ó

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_v}{R}\left(\frac{dT}{T}\right)$$

Considerando ahora a C_v constante, e integrando entre los límites V_1 a T_1 y V_2 a T_2, tenemos:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -\frac{C_v}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

y, por tanto:

$$\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -\frac{C_v}{R}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Ordenando y tomando antilogaritmos resulta

$$V_1 T_1^{C_v/R} = V_2 T_2^{C_v/R} = C_1 \quad \textbf{(55)}$$

donde C_1 es una constante.

Se obtienen otras formas de la ecuación (55) al eliminar dT o dV en vez de P de la ecuación (54), una de ellas muy común es la que comprende a P y V, es decir,

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} = C_2 \quad \textbf{(56)}$$

donde C_2 es una constante y $\gamma = C_p/C_v$, la relación de las capacidades caloríficas. Debe comprenderse que las ecuaciones (55) y (56) no desplazan a la ecuación de los gases ideales $PV = nRT$ sino únicamente la *complementan.* Aquélla es aplicable bajo todas las condiciones, pero las (55) y (56) únicamente en condiciones adiabáticas reversibles.

Las constantes C_1 y C_2 dependen de las cantidades de gas presente y difieren numéricamente entre sí. Se eliminan en los cálculos teniendo en cuenta la relación de las condiciones iniciales y finales. Así de la ecuación (56)

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$$

y

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} \quad \textbf{(57)}$$

La ecuación (57) igual que la ley de Boyle permite obtener los volúmenes a partir de las presiones o viceversa. Sin embargo, durante la expansión adiabática la temperatura del gas no permanece constante. Las temperaturas inicial y final se obtienen en cada caso al sustituir los valores inicial y final de P y V, junto con n, en la expresión $PV = nRT$.

El uso de estas ecuaciones se ilustra con un ejemplo. Dos moles de hidrógeno en condiciones normales se comprimen adiabáticamente a un volumen de 10 litros. Para el hidrógeno $\gamma = 1.41$, con estos datos se busca la presión y temperatura final del gas. Las cantidades conocidas o incógnitas son

Inicial	Final
$P_1 = 1$ atmósfera	$P_2 = ?$
$V_1 = 2(22.4) = 44.8$ litros	$V_2 = 10$ litros
$T_1 = 273.2°K$	$T_2 = ?$
$n = 2$	$n = 2$
$\gamma = 1.41$	$\gamma = 1.41$

Usando la ecuación (57) tendremos para P_2

$$P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = 1\left(\frac{44.8}{10}\right)^{1.41}$$
$$= 8.30 \text{ atm}$$

De haberse realizado la expansión *isotérmicamente,* la nueva presión hubiera sido de 4.5 atmósferas. Conociendo ahora P_2 y V_2, el valor de T_2 será:

$$T_2 = \frac{P_2V_2}{nR} = \frac{8.30 \times 10}{2 \times 0.0821}$$
$$= 505°\text{K} \quad \text{or} \quad 232°\text{C}$$

Un caso de trabajo máximo obtenible bajo condiciones no isotérmicas es el realizado en la expansión *adiabática reversible* de un gas ideal. La expresión en cuestión se logra así: La diferenciación de PV^γ = constante nos da

$$\gamma PV^{\gamma-1}dV + V^\gamma dP = 0$$
$$\gamma PdV + VdP = 0$$

ó

$$VdP = -\gamma PdV$$

de nuevo al diferenciar totalmente $PV = nRT$ obtenemos

$$PdV + VdP = nRdT$$

que por sustitución del valor de VdP se transforma en

$$PdV - \gamma PdV = nRdT$$

y

$$PdV = \frac{nRdT}{(1-\gamma)}$$

Al insertar este resultado de PdV en la ecuación (19) y variar los límites a las temperaturas correspondientes a los volúmenes, obtendremos

$$w_m = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nRdT}{(1-\gamma)}$$
$$= \frac{nR(T_2 - T_1)}{(1-\gamma)} \tag{58}$$

En la ecuación (58) T_1 es la temperatura inicial de n moles de gas, T_2 es la final que resulta de la expansión adiabática reversible, mientras que γ es la relación C_p/C_v. Cuando $T_2 > T_1$, w_m es negativo y el trabajo efectuado sobre el gas, y si $T_2 < T_1$, w_m es positivo y el trabajo está realizado por aquél.

EL EFECTO DE JOULE-THOMSON

Un gas ideal no presenta atracción intermolecular, por eso el producto PV es contante a una temperatura dada a cualquier presión. En consecuen-

cia cuando un gas se expande bajo condiciones adiabáticas en el vacío no se absorbe ni desprende calor, ni se efectúa tampoco ningún trabajo externo, de manera que

$$q = 0 \quad w = 0 \quad \text{y} \quad \Delta E = 0$$

Así la energía interna del gas permanece constante lo mismo que PV, y en consecuencia la temperatura es la misma antes y después de la expansión. La condición adiabática se impone simplemente para impedir cualquier intercambio de energía entre los contornos y el gas, y así evitar un incremento o decremento de la energía interna por absorción o desprendimiento de calor.

Con los gases *reales* la situación es diferente y fue investigada por Joule y Thomson (Lord Kelvin). Su dispositivo experimental se ilustra en la figura 3-3 esquemáticamente. Un tubo, bien aislado para aproximarse a las condiciones adiabáticas, se ajustó con un tapón poroso, como nos muestra la figura, a fin de permitir el paso de gas de un lado al otro del mismo que se encuentran a distinta presión P_1 y P_2 $(P_1 > P_2)$. Al aplicar la presión sobre el pistón del lado izquierdo muy lentamente de manera que no se altere la presión P_1, se obliga al gas a traspasar el tapón poroso un volumen V_1 y después expandirlo en la presión P_2 y volumen V_2 al mover el pistón de la derecha hacia afuera.

Mientras se realiza la expansión se hacen lecturas precisas de la temperatura en las dos cámaras, para ver si la expansión fue acompañada por cambios de aquélla.

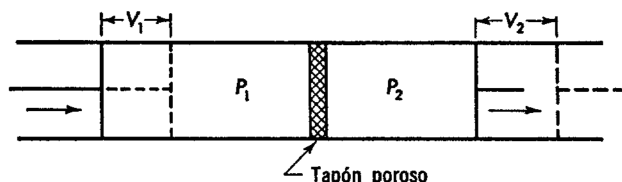


Figura 3–3. Experimento de Joule-Thomson.

El trabajo hecho *sobre* el sistema en el lado izquierdo es $-P_1V_1$ y el efectuado *por* el sistema en el lado derecho es P_2V_2, por lo tanto el trabajo neto hecho *por* el sistema es

$$w = P_2V_2 - P_1V_1$$

Como el proceso se condujo adiabáticamente, $q = 0$, y de ahí:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 = -w = -(P_2V_2 - P_1V_1) \\ E_2 + P_2V_2 &= E_1 + P_1V_1 \\ H_2 &= H_1 \\ \Delta H &= 0 \end{aligned}$$

El proceso es por tanto a *entalpía constante* y se observó con todos los gases salvo el hidrógeno, un descenso de temperatura durante la expansión, mientras que en aquel caso se calentaba, e igual efecto se comprobó más tarde con el helio al descubrirse éste. Se define al *coeficiente de Joule-Thomson* μ por medio de la ecuación

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \tag{59}$$

Puede considerarse como el número de grados que cambia la temperatura por variación de la presión atmosférica a entalpía constante. La tabla 3-1 presenta los coeficientes de J-T del nitrógeno a diversas presiones y temperaturas.

TABLA 3-1. Coeficientes de Joule-Thomson del nitrógeno (μ en °C Atm^{-1})

P	μ a					
Atm	−150°C	−100°C	0°C	100°C	200°C	300°C
1	1.266	0.6490	0.2656	0.1292	0.0558	0.0140
20	1.125	0.5958	0.2494	0.1173	0.0472	0.0096
33.5	0.1704	0.5494	0.2377	0.1100	0.0430	0.0050
60	0.0601	0.4506	0.2088	0.0975	0.0372	−0.0013
100	0.0202	0.2754	0.1679	0.0768	0.0262	−0.0075
140	−0.0056	0.1373	0.1316	0.0582	0.0168	−0.0129
180	−0.0211	0.0765	0.1015	0.0462	0.0094	−0.0160
200	−0.0284	0.0087	0.0891	0.0419	0.0070	−0.0171

La inspección de la misma revela que a una temperatura dada μ disminuye con el incremento de la presión y se hace negativo cuando ésta es suficientemente elevada. Esta conducta significa que a presiones bajas el nitrógeno enfría por expansión adiabática, mientras que se calienta cuando aquéllas son elevadas, y existe un punto donde $\mu = 0$, denominado de *inversión* en el cual el gas no se calienta ni enfría por expansión y este punto varía con la temperatura. A una presión de unas 200 atmósferas el nitrógeno sufre un efecto de calentamiento durante la expansión a − 150°C, de enfriamiento entre − 100 y 200°C, y de calentamiento de nuevo a 300°C, es decir que a una presión constante encontramos dos *temperaturas de inversión,* una superior y otra inferior, entre las cuales el gas se enfría, y fuera de dicho intervalo experimenta efectos de calentamiento. La mayoría de los gases al ambiente se encuentran debajo de la temperatura superior de inversión y de aquí que se enfrían en su expansión adiabática, pero el hidrógeno y el helio están aún por encima de aquélla y de ahí que

exhiben calentamiento. Cabe esperar de estos últimos que presenten un efecto de enfriamiento si su temperatura desciende por debajo del punto de inversión superior a una presión dada, como sucede en realidad.

El efecto de Joule-Thomson es de gran importancia práctica en la licuefacción de los gases, y su utilidad se discutió en el capítulo primero.

El coeficiente de Joule-Thomson se relaciona fácilmente con otras cantidades termodinámicas. Si en la ecuación (40) imponemos la condición de tal efecto, esto es, $dH = 0$, obtenemos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Al dividir ambos lados de la ecuación por dP, con la condición anterior resulta

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

Pero $(\partial H/\partial T)_P = C_p$, y $(\partial T/\partial P)_H = \mu$. De aquí que

$$\mu C_p = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \tag{60}$$

y μ se calcula a partir de $(\partial H/\partial P)_T$, o viceversa. De nuevo si sustituimos el valor de $(\partial H/\partial P)_T$ por el obtenido en la ecuación (41), resulta:

$$\mu C_p = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{61}$$

con lo cual evaluamos μ a diferentes temperaturas y presiones con los datos P-V-T de un gas.

EL CICLO DE CARNOT

La experiencia enseña que las máquinas térmicas que operan tomando cierta cantidad de calor a una temperatura T_2 y lo ceden a otra menor T_1, convierten únicamente una fracción del calor absorbido en trabajo, y se deduce teóricamente que incluso una máquina ideal, en condiciones ideales, no es capaz de convertir en trabajo más que una parte del calor absorbido, y esta fracción depende de las temperaturas de operación, pero es independiente de la naturaleza de la máquina. En otras palabras, existe una limitación natural de convertibilidad de calor en trabajo.

Para establecer las deducciones anteriores, supongamos la secuencia de operación denominada *ciclo de Carnot*. Un ciclo es cualquier serie de operaciones realizadas de manera que al final el sistema se encuentra en las

mismas condiciones iniciales. El de nuestro interés particular, consta de cuatro etapas, dos isotermas y dos adiabáticas, y su rendimiento es el máximo alcanzable para cierta cantidad de calor absorbido a cierta temperatura y cedido a otra inferior.

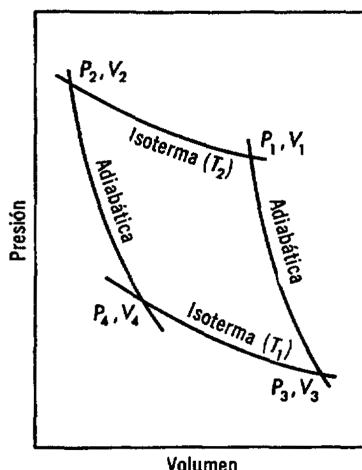


Figura 3-4. El ciclo de Carnot.

Imaginemos a un cilindro provisto de un pistón sin peso ni fricción que contiene cierta cantidad de sustancia. Designemos por P_2, V_2 y θ_2 su presión, volumen y temperatura iniciales con θ_2 una temperatura cuya naturaleza no es necesario especificar por ahora. La dejamos expandir isotérmica y reversiblemente manteniendo constante la temperatura θ_2 hasta una presión P_1 y un volumen V_1, con lo cual la sustancia absorbe cierta cantidad de calor q_2 que incrementa su energía interna en ΔE_1, y también realiza el trabajo w_1. Esta expansión está representada por la línea $P_2V_2P_1V_1$ de la figura 3-4. Según la primera ley termodinámica podemos escribir

$$\Delta E_1 = q_2 - w_1$$

Hagamos ahora que la sustancia expanda adiabática y reversiblemente desde P_1, V_1 y θ_2 a un nuevo estado P_3, V_3. Como el cambio es adiabático, $q = 0$, y todo el trabajo hecho w_2 debe ser a expensas del cambio de energía ΔE_2, y de aquí que la temperatura descenderá desde θ_2 a θ_1 por lo cual resulta

$$\Delta E_2 = -w_2$$

En la tercera etapa del ciclo, la sustancia se comprime isotérmica y reversiblemente a la temperatura θ_1 desde el punto P_3, V_3 hasta el P_4, V_4,

durante ella se realiza el trabajo w_3 sobre el sistema y se desprende cierta cantidad de calor a los alrededores; de aquí que:

$$\Delta E_3 = -q_1 - w_3$$

Finalmente, la sustancia se comprime adiabática y reversiblemente desde P_4, V_4 y θ_1 a su estado inicial P_2, V_2 y θ_2. De nuevo, $q = 0$ y por lo tanto

$$\Delta E_4 = -w_4$$

El cambio total de energía interna para la totalidad del ciclo debe ser

$$\begin{aligned} \Delta \mathrm{E} &= \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 \\ &= (q_2 - w_1) - w_2 - (q_1 + w_3) - w_4 \\ &= (q_2 - q_1) - (w_1 + w_2 + w_3 + w_4) \\ &= (q_2 - q_1) - w_m \end{aligned}$$

donde w_m es el trabajo total realizado en el ciclo, que es máximo puesto que todas sus etapas son reversibles. Además, como el sistema está de nuevo en sus condiciones iniciales, debe ser cero la variación de energía interna. De aquí que:

$$w_m = q_2 - q_1 \tag{62}$$

y al dividir ambos miembros de la ecuación por q_2

$$\varepsilon = \frac{w_m}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} \tag{63}$$

En la ecuación (63) ε es la *eficiencia termodinámica* del proceso, ya que nos da la fracción del calor total q_2 que fue absorbido a θ_2 y convertido al trabajo máximo w_m. La ecuación enseña que ε es independiente de la naturaleza del trabajo de la sustancia utilizada en el ciclo y que depende totalmente de q_2 y q_1.

Lord Kelvin fue el primero en utilizar la ecuación (63) para definir la *escala termodinámica de temperatura.* Supongamos que se define las temperaturas θ_2 y θ_1 mencionadas anteriormente por la relación:

$$\frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2} \tag{64}$$

Podemos elegir ahora una sustancia y obligarla a operar bajo el ciclo de Carnot entre el punto de ebullición y el de congelación del agua, con lo cual tendremos $(\theta_2 - \theta_1) = 100$. Si queremos ahora determinar la eficiencia termodinámica del proceso podríamos encontrar θ_2 a partir de la ecuación (64), y obtener la temperatura que corresponde al punto de ebu-

llición del agua. El valor θ_2 fijaría también a θ_1, que es el punto de congelación del agua según la escala termodinámica.

Realmente no es necesario evaluar θ de la manera descrita porque se llega a la misma relación entre la temperatura termodinámica y la de un gas ideal cuando éste recorre un ciclo de Carnot. Como la ecuación (64) es válida para cualquier sustancia, lo será también para los gases ideales, y el resultado obtenido con éstos es idéntico al caso general.

CICLO DE CARNOT DE LOS GASES IDEALES

Si repetimos el ciclo de Carnot entre las temperaturas T_2 y T_1 correspondientes a θ_2 y θ_1, pero empleamos en esta ocasión n moles de gas ideal obtendremos de acuerdo con lo establecido en la figura 3-4 lo siguiente:

Etapa 1: Expansión isotérmica reversible a T_2

$$\Delta E_1 = 0 \qquad w_1 = q_2 = nRT_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

Etapa 2: Expansión adiabática reversible desde T_2 a T_1

$$q_2' = 0 \qquad \Delta E_2 = -w_2 = -n\int_{T_2}^{T_1} C_v dT$$

Etapa 3: Compresión isotérmica reversible a T_1

$$\Delta E_3 = 0 \qquad w_3 = -q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

Etapa 4: Compresión adiabática reversible desde T_1 a T_2

$$q_4 = 0 \qquad \Delta E_4 = -w_4 = -n\int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

Para un ciclo completo $\Delta E = 0$. De aquí que el trabajo total máximo realizado w_m, estará dado por $w_m = q_2 - q_1$. Además

$$\begin{aligned} w_m &= w_1 + w_2 + w_3 + w_4 \\ &= nRT_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) + n\int_{T_2}^{T_1} C_v dT + nRT_1 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) + n\int_{T_1}^{T_2} C_v dT \\ &= nRT_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) + nRT_1 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \end{aligned}$$

puesto que las dos integrales se cancelan entre sí. Por lo tanto

$$w_m = q_2 - q_1 = nRT_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) + nRT_1 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \tag{A}$$

De nuevo, como $q_2 = nRT_2 \ln (V_1/V_2)$, al dividir la ecuación (A) por q_2 nos da:

$$\frac{w_m}{q_2} = \frac{(q_2 - q_1)}{q_2} = \frac{RT_2 \ln (V_1/V_2) + RT_1 \ln (V_4/V_3)}{RT_2 \ln (V_1/V_2)} \tag{B}$$

La ecuación (B) se simplifica considerablemente. Como los puntos (P_1, V_1) y (P_3, V_3) quedan en la misma adiabática, entonces según la ecuación (55),

$$T_2^{C_v/R} V_1 = T_1^{C_v/R} V_3$$

Análogamente, tenemos para los puntos (P_2, V_2) y (P_4, V_4) que se encuentran sobre la misma adiabática,

$$T_2^{C_v/R} V_2 = T_1^{C_v/R} V_4$$

Al dividir la primera de estas ecuaciones por la segunda, obtenemos

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_3}{V_4}$$

y, en consecuencia:

$$\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = -\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

Al sustituir este valor por $\ln (V_4/V_3)$ en la ecuación (B) obtenemos finalmente,

$$\begin{aligned} \frac{w_m}{q_2} &= \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{RT_2 \ln (V_1/V_2) - RT_1 \ln (V_1/V_2)}{RT_2 \ln (V_1/V_2)} \\ &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} \end{aligned} \tag{65}$$

Al comparar las ecuaciones (64) y (65) tenemos que

$$\frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \tag{66}$$

Si comparamos cualquier sustancia y un gas ideal que operen según un ciclo de Carnot entre 0 y 100°C, se cumple que $(\theta_2 - \theta_1) = (T_2 - T_1) =$ 100°C, y por lo tanto $\theta_2 = T_2$. De forma análoga obtendremos que $\theta_1 = T_1$. Vemos pues, que las escalas termodinámicas de temperatura y la de los gases ideales son idénticas, con lo cual podemos escribir para todas las sustancias que:

$$\frac{w_m}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} \tag{67a}$$

$$= \frac{T_2 - T_1}{T_2} \tag{67b}$$

LA EFICIENCIA TERMODINAMICA

La ecuación (67b) establece que cuando un sistema, durante un proceso cíclico reversible absorbe una cantidad de calor q_2 a la temperatura T_2 y entonces tiene lugar un descenso de temperatura $(T_2 - T_1)$, el trabajo máximo lograble es igual al calor absorbido a T_2 multiplicado por la relación $(T_2 - T_1)/T_2$. Es importante observar que la absorción tiene lugar a la temperatura más elevada y que desde ella el calor pasa a la menor. La magnitud del trabajo involucrado está dado por el área de la figura 3-4. Más aún, *la eficiencia termodinámica debe ser la misma para todos los procesos que operan bajo condiciones de temperatura dadas.* La necesidad de esta consecuencia fue señalada por Carnot, quien argüía que si una máquina fuera más eficiente que aquélla que ejecutase un ciclo tal, ambas podrían acoplarse para obtener en un ciclo completo una cantidad neta de trabajo a temperatura más alta a expensas del calor de una temperatura menor. Pero tal situación es contraria a nuestra experiencia de convertibilidad de calor en trabajo, y por lo tanto se concluye que no existe ninguna máquina más eficiente que la de Carnot.

De la ecuación (67b) puede verse que una eficiencia termodinámica de 100% sólo podría alcanzarse haciendo $T_1 = 0$, para lograrlo sería preciso que el contorno estuviera por lo menos a una temperatura ligeramente menor que el cero absoluto, a fin de absorber el calor desprendido por el sistema a $T_1 = 0$. Pero como esta última es la mínima posible, estamos obligados a concluir que el cero absoluto es aproximable pero no alcanzable. En la práctica se han logrado temperaturas de varios milésimos de grado por encima del cero absoluto, pero nunca 0°K. En consecuencia la conversión del 100% de calor en trabajo es imposible de lograr en un proceso cíclico.

REFERENCIAS

1. B. F. Dodge, *Chemical Engineering Thermodynamics,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1944.
2. S. Glasstone, *Thermodynamics for Chemists,* D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N. J., 1947.
3. I. M. Klotz, *Chemical Thermodynamics,* Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1950.
4. G. N. Lewis, M. Randall, K. S. Pitzer, y L. Brewer, *Thermodynamics,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1961.
5. F. D. Rossini, *Chemical Thermodynamics,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1950.
6. L. Steiner, *Introduction to Chemical Thermodynamics,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1948.

7. F. T. Wall, *Chemical Thermodynamics*, W. H. Freeman & Company, San Francisco, 1958.

PROBLEMAS

1. Una solución contiene 50% de agua, 35% de alcohol etílico y 15% de ácido acético en peso. Calcular la fracción molar de cada componente en la mezcla.

Respuesta: $N_{H_2O} = 0.733$; $N_{HAc} = 0.066$; $N_{C_2H_5OH} = 0.201$.

2. Se hace una solución disolviendo 22.5 g de $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ en agua agregando esta última hasta que el volumen total es de 200 cc. La densidad de la solución resultante es 1.040 g/cc. Calcular la molaridad, normalidad y la fracción molar del Na_2CO_3 en la solución.

Respuesta: 0.393 m; 0.786 N; 0.00704 fracción molar.

3. Una solución que contiene 10% de NaCl en peso posee una densidad de 1.071 g/cc. Calcular la molaridad y la molalidad del cloruro sódico en la solución.

4. Una solución gaseosa después de analizada contenía un 15% de H_2, 10% de CO, y 75% de N_2 en volumen ¿Cuál es la fracción molar y el porcentaje en peso de cada gas en la mezcla?

5. Consideremos una solución compuesta de tres constituyentes. (a) ¿Cuántas variables independientes se requerirán para expresar la energía total de la solución? (b) ¿Cuántas variables independientes se necesitan para expresar la densidad de la solución?

6. En las ecuaciones (13), (14) y (15) de este capítulo, ¿cuál es el significado de los parámetros a, b y a/n_1?

7. Comenzando con la ecuación (14) para $\overline{V}_2$, deducir la expresión de $\overline{V}_1$ sin emplear la ecuación (13) y compararla con la obtenida en (15).

8. Para cierta solución binaria a P y T constantes resulta

$$\overline{V}_2 = a_2 + 2\,a_3 m + 3\,a_4 m^2$$

donde m es la molalidad y a_2, a_3 y a_4 son constantes. Deducir la expresión del volumen total de solución, V, como una función de m.

9. Transformar las ecuaciones comprendidas en el problema 8 en expresiones de $\overline{V}_2$ y V como funciones de las fracciones molares de los dos constituyentes.

10. Un peso de 1000 g cae libremente sobre una plataforma desde una altura de 10 metros. ¿Cuál será la cantidad de calor desprendido cuando el peso golpea la plataforma?

Respuesta: 23.4 calorías.

11. Un pistón cuya área es de 60 cm² se desplaza una distancia de 20 cm contra una presión de 3 atm. Calcular el trabajo hecho, en (a) julios y (b) calorías.

12. Un gas se expande contra una presión de 2 atmósferas desde 10 a 20 litros y absorbe 300 calorías. ¿Cuál es el cambio en la energía interna del gas?

13. Un gas se expande contra una presión variable oponente dada por la relación $p = \frac{10}{V}$ atm, donde V es el volumen del gas en cada etapa de la expansión. Cuando ésta es desde 10 a 100 litros, el gas experimenta un cambio de energía de $\Delta E = 100$ calorías. ¿Cuánto calor absorbe el gas durante el proceso?

Respuesta: $q = 668$ calorías.

14. Para cierto gas ideal $C_v = 6.76$ cal mol^{-1} grado^{-1}. Si diez moles del mismo se calientan desde 0 a 100°C. ¿Cuál será ΔE y ΔH en el proceso?

15. Dos litros de N_2 a 0°C y 5 atm de presión se expanden isotérmicamente contra una presión de 1 atm hasta que finalmente el gas se encuentra también a esta última presión. Suponiendo que el gas es ideal, hallar los valores de w, ΔE, ΔH, y q en este proceso. *Respuesta:* $w = q = 194$ cal; $\Delta E = \Delta H = 0$.

16. Calcular el trabajo realizado por 5 moles de un gas ideal durante la expansión desde 5 atm a 25°C a 2 atm y 50°C venciendo una presión constante de 0.5 atm. Si para el gas $C_p = 5.0$ cal mol^{-1} grado^{-1}, hállese ΔE, ΔH, y q en este proceso.

17. Tres moles de un gas ideal a 1 atm de presión y 20°C se calientan a presión constante hasta que la temperatura final es de 80°C. Para el gas $C_v = 7.50 + 3.2 \times 10^{-3}\, T$ cal mol^{-1} grado^{-1}. Calcúlese w, ΔE, ΔH y q en este proceso.

18. Suponiendo que el CO_2 es un gas ideal, calcular el trabajo hecho por 10 g del mismo en la expansión isotérmica y reversible desde un volumen de 5 a otro de 10 litros, a 27°C. ¿Cuáles son los valores de q, ΔE, y ΔH, en este proceso?

Respuesta: $w = q = 93.9$ calorías; $\Delta E = \Delta H = 0$.

19. Calcular el trabajo mínimo necesario para comprimir 20 g de O_2 desde 10 a 5 litros a 0°C. ¿Cuánto calor se desprenderá?

20. Dos litros de N_2 a 0°C y 5 atm se expanden isotérmica y reversiblemente hasta que la presión de confinamiento es 1 atm. Suponiendo que el gas es ideal, calcúlese w, q, ΔE, y ΔH en esta expansión.

21. Utilizando la ecuación de estado de van der Waals, hallar la expresión de la expansión reversible isotérmica de n moles de gas desde un volumen V_1 a otro V_2, cuya temperatura es T.

22. Para cierto gas las constantes de van der Waals son $a = 6.69$ atm-litro^2/mol^2 y $b = 0.057$ litros. ¿Cuál es el trabajo máximo realizado en la expansión de dos moles de gas desde 4 a 40 litros a 300°K?

Respuesta: $w_m = 2{,}640$ calorías.

23. Las constantes de van der Waals del dióxido de carbono son $a = 3.59$ atm-litro^2/mol^2 y $b = 0.0427$ litros. (a) Hallar el trabajo mínimo requerido para comprimir 1 mol de gas desde un volumen de 10 litros a otro de 1 a 27°C. (b) Comparar este trabajo con el obtenido en el supuesto de que el gas es ideal.

24. Empleando la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman explícita en volumen, ecuación (56) del capítulo 1, dedúzcase la expresión del trabajo máximo realizado en la expansión isotérmica de n moles de un gas desde una presión P_1 a otra P_2 a una temperatura T.

25. Ocho gramos de O_2 a 27°C bajo una presión de 10 atm se expanden adiabática y reversiblemente hasta la presión final de 1 atm. Hallar la temperatura final y el trabajo realizado en el proceso. Supongamos que $C_p = 7/2$ de R para el O_2.

Respuesta: $t = -117.7°C$; $w = 179.6$ calorías.

26. Diez gramos de N_2 a 17°C se comprimen adiabática y reversiblemente desde 8 a 5 litros. Calcular la temperatura final y el trabajo hecho sobre el gas. ¿Cuál es el valor de ΔE y ΔH en este proceso? Supongamos que $C_p = 7/2\, R$.

27. Para cierto gas ideal $C_p = 8.58$ cal mol^{-1} grado^{-1}. ¿Cuál será el volumen y temperatura final de dos moles de gas a 20°C y 15 atm, cuando se dejan expandir adiabática y reversiblemente hasta una presión de 5 atm?

Respuesta: $V = 7.45$ litros; $t = -46$°C.

28. Encontrar w, q, ΔE, y ΔH para el proceso dado en el problema 27.

29. Consideremos de nuevo el gas en el problema 27, pero suponiendo ahora que la expansión tiene lugar adiabáticamente contra una presión constante de 5 atm. ¿Cuál será el volumen y temperatura final del gas?

Respuesta: $V = 8.15$ litros; $t = -25.0$°C.

30. Hallar w, q, ΔE, y ΔH para el proceso en el problema 29.

31. Deducir las expresiones ΔE y ΔC_v que acompañan a la expansión de n moles de un gas de van der Waals desde el volumen V_1 al V_2 a la temperatura T.

32. (a) Usando el gas descrito en el problema 22, calcular ΔE y ΔC_v correspondientes al proceso dado. (b) ¿Cuáles son los valores de ΔE y ΔC_v en el proceso cuando el gas es ideal?

33. Un gas obedece la ecuación de van der Waals con $a = 6.69$ atm-litro²/mol² y $b = 0.057$ litros. En este caso $C_v = 7.00$ cal mol^{-1} grado^{-1}. ¿Cuál es ΔE en un proceso que comprende la compresión de 5 moles desde un volumen de 100 litros a 300°K a otro de 10 a 400°K?

Respuesta: $\Delta E = 3{,}140$ calorías.

34. ¿Cuál es el valor de ΔH para el proceso descrito en el problema 33?

35. Supongamos que un gas obedece a bajas presiones la ecuación

$$PV_m = RT + \left(A + \frac{B}{T^2}\right)P$$

donde A y B son constantes independientes de la presión y temperatura, y V_m es el volumen molar. Hallar la expresión para el cambio de entalpía que acompaña a la expansión de n moles desde una presión P_2 a otra P_1 a la temperatura T.

36. ¿Cuál será la expresión para el cambio en C_p que acompaña al proceso descrito en el problema 35?

37. (a) ¿Qué expresiones se obtienen a presiones bajas en la ecuación de Berthelot para las constantes A y B del problema 35? (b) Usando las mismas, hallar ΔH que acompaña a la expansión de un mol de CO_2 desde $P = 1$ a $P = 0$ a 300°K. Para el CO_2, $t_c = 31.0$°C y $P_c = 73.0$ atm.

Respuesta: $\Delta H = -10.2$ calorías.

38. Para el $CO_2(g)$ a 300°K y 1 atm de presión, $C_p = 8.919$ calorías mol^{-1} grado^{-1}. Usando la información dada y obtenida en el problema precedente, hallar C_p para un mol de gas a una presión cero.

39. Para el $CO_2(g)$ a 300°K y 1 atm de presión $(\partial H/\partial P)_T = -10.2$ cal mol^{-1} atm^{-1} y $C_p = 8.919$ cal mol^{-1} grado^{-1}. Calcular los coeficientes de Joule-Thomson del gas a las condiciones de temperaturas y presión dadas.

40. Deducir con los datos de la tabla 3.1 la presión a la cual $N_2(g)$ lleva a cabo la inversión de Joule-Thomson a 300°C.

41. De los datos establecidos en la tabla 3-1 determinar el intervalo de temperatura en el cual el N_2 (g) sufre el efecto de enfriamiento en la expansión adiabática de Joule-Thomson a 200 atm.

42. A 300°C y presiones que varían entre 0 y 60 atm, el coeficiente de Joule-Thomson del $N_2(g)$ se representa por la ecuación

$$\mu = 0.0142 - 2.60 \times 10^{-4}\ P$$

Suponiendo que la misma es independiente de la temperatura en las proximidades de los 300°C, hallar el descenso de temperatura que cabe esperar en la expansión de Joule-Thomson del gas desde 60 a 20 atm.

Respuesta: $\Delta t = -0.152$°C.

43. Cierto combustible proporciona 7000 calorías por gramo. (a) Calcular el trabajo máximo que se obtiene de este calor en una máquina que opera con mercurio, entre su punto de ebullición, 356.6°C y 40°C. (b) ¿Cuánto trabajo máximo se obtiene de este calor en una máquina que usa agua entre su punto de ebullición y 40°C?

44. ¿Cuáles son las eficiencias termodinámicas del proceso descrito en el problema 43?

45. Compárese las eficiencias termodinámicas que cabe esperar: (a) Cuando una máquina opera entre 1000 y 300 grados K. (b) Cuando opera entre 1000 y 600°K, y entonces el calor desperdiciado pasa a otra que opera entre 600 y 300°K.

46. ¿Cuál será la cantidad mínima de trabajo necesaria para operar un refrigerador que extrae 1000 cal a 0°C y lo expulsa a 50°C?

4

TERMOQUIMICA

La termoquímica es una rama de la física química que trata de los cambios térmicos asociados a las transformaciones químicas y físicas. Su objetivo es la determinación de las cantidades de energía calorífica cedida o captada en los distintos procesos y el desarrollo de métodos de cálculo de dichos reajustes sin recurrir a la experimentación.

Desde un punto de vista práctico es esencial conocer si en una reacción específica hay absorción o desprendimiento de calor y en qué proporción a fin de ayudar su remoción o de suministrar el que sea necesario. Resulta imperioso estudiar la determinación experimental de los calores de reacción, tanto como los principios termodinámicos para evaluar los cambios sin recurrir a la experiencia.

Las unidades de energía más generales son la *caloría,* el *julio* y la *kilocaloría* que vale 1000 calorías.

MEDICION DE LOS CAMBIOS TERMICOS

Para determinar directamente la variación de calor comprendida en una reacción, se usa el calorímetro, que consiste en un recipiente aislado lleno de agua en la cual se sumerje la cámara de reacción. Cuando la reacción es exotérmica el calor producido se transfiere al agua cuyo ascenso de temperatura se lee con precisión mediante un termómetro sumergido en ella. Conociendo la cantidad de agua, su calor específico y la variación de temperatura se calcula el calor de reacción después de tener en cuenta también algunas correcciones por radiación, velocidad de enfriamiento del

calorímetro, aumento de temperatura de las vasijas, agitadores, etc. Estas correcciones se evitan al determinar la capacidad calorífica del calorímetro por combustión de cierta cantidad conocida de sustancia, cuyo calor de combustión se ha determinado con precisión. Con este fin, se eligen muestras de ácido benzoico, naftaleno o azúcar. Un procedimiento distinto de evitar correcciones es el de reproducir por calefacción eléctrica el cambio de temperatura producido en el calorímetro, para el proceso que se estudia. La cantidad de energía eléctrica para lograrlo equivale al calor desprendido en el proceso.

Un aparato análogo sirve también para las reacciones endotérmicas, pero en este caso se medirán descensos de temperatura en lugar de aumentos.

CALOR DE REACCION A VOLUMEN O PRESION CONSTANTE

Hay dos condiciones generales bajo las cuales se efectúan las mediciones termoquímicas, una es (a) a volumen constante y la otra (b) a presión constante. En la primera, se mantiene constante el volumen del sistema cuyo cambio térmico se busca durante todo el curso de medición. En cambio al operar a presión constante, se mantiene el sistema bien sea abierto a la atmósfera, o confinado dentro de una vasija sobre la cual se ejerce una presión constante. En estas condiciones puede tener lugar cualquier cambio de volumen y el sistema es capaz de ajustarse a la presión externa constante.

Las magnitudes de los cambios térmicos obtenidos en estas dos condiciones difieren en general. A volumen constante cualquier cambio térmico que tiene lugar se debe únicamente a la diferencia entre la suma de las energías internas de los productos y la correspondiente a los reactivos. A presión constante, sin embargo, no sólo hay variación de energía interna, sino además un trabajo que modifica la proporción de calor observada en el calorímetro a volumen constante.

El significado exacto de ambos tipos de medición se obtiene mejor, al aplicar la primera ley termodinámica a la variación térmica que ocurre dentro del calorímetro. De acuerdo a ella, cualquier calor q agregado al sistema irá a incrementar la energía interna de éste, y a realizar un trabajo externo, es decir

$$q = \Delta E + w = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p dV \qquad (1)$$

Como a volumen constante $dV = 0$, no se realiza trabajo, por tanto

$$(q)_V = \Delta E \qquad (2)$$

es decir, cualquier cambio térmico que ocurre en el calorímetro a volumen constante debe ser una variación en la energía interna debida a la reacción

o transformación física o química. Por otra parte, cuando la presión se mantiene constante, y es la misma dentro y fuera del sistema, entonces $p = P$ y

$$w = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$$

Por lo tanto

$$(q)_P = \Delta E + P\Delta V \quad \textbf{(3)}$$

De acuerdo con la ecuación (3) el cambio térmico observado en el calorímetro a presión constante comprende no sólo una variación de energía interna sino también el trabajo de cualquier expansión o contracción del sistema.

La ecuación (3) puede escribirse de nuevo así:

$$\begin{aligned}(q)_P &= (E_p - E_r) + P(V_p - V_r)\\ &= (E_p + PV_p) - (E_r + PV_r)\end{aligned} \quad \textbf{(4)}$$

donde los subíndices p y r hacen referencia a los productos y reactivos respectivamente. Pero como H, la entalpía o contenido calorífico, está definida por $H = E + PV$, $H_p = E_p + PV_p$, $H_r = E_r + PV_r$, y la ecuación (4) se transforma en

$$\begin{aligned}(q)_P &= H_p - H_r\\ &= \Delta H\end{aligned} \quad \textbf{(5)}$$

Vemos pues, que el efecto térmico que a volumen constante mide el cambio de energía interna, nos da a presión constante la variación de entalpía de los productos y reactivos. La ecuación (2) define el *calor de reacción a volumen constante* y muestra que es igual a la cantidad termodinámica ΔE. Análogamente, la ecuación (5) define el *calor de reacción a presión constante* y enseña que es igual a ΔH. La relación entre ambas es:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \textbf{(6)}$$

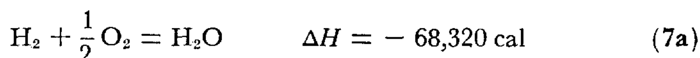
De acuerdo con las convenciones establecidas en el capítulo 3, un *valor positivo de ΔH* o *ΔE muestra que el calor es absorbido* durante el proceso, mientras que *uno negativo enseña que se cede calor.*

ECUACIONES TERMOQUIMICAS

El calor asociado con un proceso depende no sólo de si el cambio se efectúa a volumen o presión constante, sino también de las cantidades de sustancia consideradas, su estado físico, temperatura y presión. Aquí

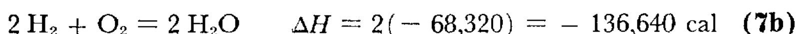
consideraremos el efecto de las dos primeras variables, mientras que la influencia de las restantes se estudiará al final del capítulo.

La cantidad de calor obtenida en una reacción depende de la cantidad de sustancia que intervino en ella. Así cuando dos gramos de hidrógeno se queman en oxígeno para producir agua líquida, se desprenden 68,320 calorías, mientras que cuando son cuatro gramos, el calor desprendido es doble y así sucesivamente. En vez de especificar la cantidad de calor producido por gramo de sustancia, es usual hacerlo para una reacción particular, es decir:



$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \qquad \Delta H = -68{,}320 \text{ cal} \qquad (7a)$$

A (7a) se le denomina *ecuación termoquímica*. Señala que cuando un mol de hidrógeno reacciona con 0.5 moles de oxígeno para producir un mol de agua se desprenden 68,320 calorías medidas a presión constante. Si se desea indicar la interacción de dos moles de hidrógeno con el oxígeno para formar dos de agua, la ecuación (7a) se escribe así



$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \qquad \Delta H = 2(-68{,}320) = -136{,}640 \text{ cal} \qquad \mathbf{(7b)}$$

Al escribir una ecuación termoquímica es esencial balancerla y que los valores de ΔE o ΔH señalados en la reacción correspondan a las cantidades dadas por la ecuación. Pero aún así (7a) es incompleta en dos aspectos. En primer lugar, el calor de reacción corresponde a una temperatura definida, en este caso 25°C, lo cual debe quedar establecido, y segundo, no nos dice nada sobre el estado físico de los reactivos o productos. No hay mucha duda respecto al hidrógeno u oxígeno porque ambos son gases a esta temperatura, pero el agua puede encontrarse líquida o en forma de vapor. Para la formación del agua líquida desde sus elementos a 25°C, $\Delta H = -68{,}320$ calorías por mol. Sin embargo, si se forma un mol agua como vapor, también de sus elementos a igual temperatura $\Delta H = -57{,}800$ calorías por mol, los dos valores de ΔH difieren entre sí en el calor de vaporización de un mol de agua a 25°C, es decir en 10,520 calorías. Por ese motivo para hacer más completa la ecuación termoquímica, escribiremos:



$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l) \qquad \Delta H_{25^\circ C} = -68{,}320 \text{ cal} \qquad \mathbf{(8)}$$

Los símbolos (g) y (l) indican que el hidrógeno y el oxígeno son gases, el agua es líquida mientras que el subíndice de ΔH nos muestra que el calor de reacción dado es a 25°C. Análogamente se establece el símbolo (s) para designar a la fase sólida, mientras que (ac) es la abreviatura de una solución acuosa diluida.

Es muy importante que el estudiante aprecie el significado físico de una ecuación termoquímica. Como en general $\Delta H = H_{(\text{productos})} - H_{(\text{reactivos})}$; ΔH para la reacción dada en la ecuación (8) define la diferencia de entalpía de 1 mol de agua líquida y la suma de las de un mol de hidrógeno gaseoso y 0.5 de oxígeno gas también

$$\Delta H = H_{H_2O(l)} - \left(H_{H_2(g)} + \frac{1}{2} H_{O_2(g)}\right)$$

Como en este caso ΔH es negativo, la suma de los contenidos de calor de los reactivos debe exceder la de los productos en 68,320 calorías, y en consecuencia cuando se forma un mol de agua líquida a partir de los elementos la cantidad de calor es *desprendida.* Por el contrario, si deseamos invertir la reacción, es decir, si se busca la descomposición de un mol de agua en sus constituyentes, la suma de los contenidos caloríficos de los productos excede al de los reactivos en la misma cantidad y sería necesario la *absorción* de 68,320 calorías para efectuar dicha reacción. Es evidente, por ese motivo, que una vez que se conoce el valor de ΔH de una reacción particular, se deduce también el del proceso contrario.

$$\Delta H_{\text{reacción directa}} = -\Delta H_{\text{reacción inversa}} \tag{9}$$

CALCULO DE ΔE A PARTIR DE ΔH y VICEVERSA

De acuerdo con la ecuación (6), la diferencia entre ΔH y ΔE está dada por $P\Delta V$, donde P es constante. El factor principal de la diferencia es por lo tanto ΔV, el cambio de volumen que tiene lugar durante la reacción. Para aquéllas que comprenden a sólidos y líquidos únicamente, las variaciones de volumen son ordinariamente muy ligeras y pueden despreciarse si la presión no es muy elevada. En estos casos, ΔH es igual a ΔE, en cambio en reacciones de gases, los cambios de volumen son grandes en general y deben tenerse en cuenta. Entonces la diferencia $\Delta H - \Delta E$ se calcula simplemente si suponemos que los gases son ideales. Si, en general tenemos una reacción en la que toman parte n_r moles de gas *reactivos* y n_p *productos,* entonces, $PV_r = n_g RT$, $PV_p = n_p RT$ y como la presión es constante

$$\begin{aligned} P\Delta V &= P(V_p - V_r) \\ &= (n_p - n_r)RT \\ &= \Delta n_g RT \end{aligned} \tag{10}$$

donde $\Delta n_g = (n_p - n_r)$, es decir, *la diferencia entre el número de moles de productos y reactivos gaseosos.* Si la ecuación (10) se inserta en la (6) se obtiene

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT \tag{11}$$

cuya utilidad de conversión entre ΔH y ΔE, y viceversa se ilustra adecuadamente con un ejemplo.

La combustión de un mol de benceno líquido a presión constante viene expresada por la reacción



$$C_6H_6(1) + 7\tfrac{1}{2}\, O_2(g) + 6\, CO_2(g) + 3\, H_2O(1) \qquad \Delta H_{25°C} = -\ 780{,}980 \text{ cal}$$

en la cual hay una contracción de volumen de 7.5 a 6 moles de gas, y por lo tanto, $\Delta n_g = 6 - 7.5 = -1.5$. De la ecuación (11) obtenemos entonces para ΔE

$$\begin{aligned} \Delta E_{25°C} &= \Delta H_{25°C} - \Delta n_g RT \\ &= -780{,}980 + 1.5(1.99)(298.2) \\ &= -780{,}980 + 894 \\ &= -780{,}090 \text{ cal} \end{aligned}$$

LEY DE HESS DE LA SUMA DE CALORES

Hemos visto en el último capítulo que E y H son funciones del estado del sistema, e igual es cierto de sus diferencias ΔE y ΔH. En consecuencia, *el calor desprendido o absorbido en una reacción dada debe ser independiente de la manera particular en que se verifica.* Es función de los estados inicial y final del sistema pero no intervienen el número de etapas entre los reactivos y productos. Establecido de una manera distinta, si una reacción procede en varias etapas, el calor de reacción total será la suma algebraica de los calores de las distintas etapas, y a su vez esta suma es idéntica a la que tendría lugar por absorción o desprendimiento en una reacción que procediera en una sola etapa. A esta generalización se la conoce con el nombre de *Ley de Hess.*

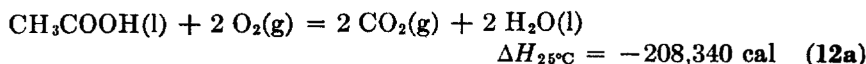
Este principio hace factible calcular los calores de muchas reacciones cuya medición directa no es posible o deseable realizar. En estos cálculos las ecuaciones termoquímicas se manejan como si fueran ecuaciones algebraicas ordinarias, sumándose, restándose y multiplicando o dividiéndose. La manera de realizarlo se ilustra con el siguiente ejemplo:

Supongamos que se busca ΔH de la reacción



$$2\, C(s) + 2\, H_2(g) + O_2(g) = CH_3COOH(l) \qquad \Delta H_{25°C} = ? \qquad \textbf{(12)}$$

que no se puede determinar directamente. Pero se encuentran disponibles las mediciones calorimétricas siguientes:



$$CH_3COOH(l) + 2\, O_2(g) = 2\, CO_2(g) + 2\, H_2O(l)$$
$$\Delta H_{25°C} = -208{,}340 \text{ cal} \qquad \textbf{(12a)}$$

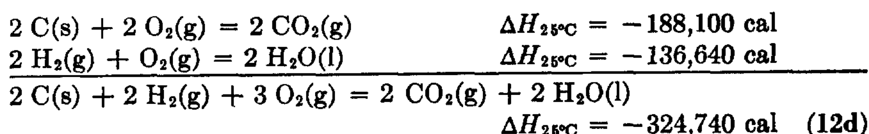


$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \qquad \Delta H_{25°C} = -94{,}050 \text{ cal} \qquad \textbf{(12b)}$$



$$H_2(g) + \frac{1}{2}\, O_2(g) = H_2O(l) \qquad \Delta H_{25°C} = -68{,}320 \text{ cal} \qquad \textbf{(12c)}$$

Si ahora multiplicamos las ecuaciones (12b) y (12c) por 2 y las sumamos, obtendremos:



$$\begin{array}{ll} 2\,C(s) + 2\,O_2(g) = 2\,CO_2(g) & \Delta H_{25^\circ C} = -188{,}100 \text{ cal} \\ 2\,H_2(g) + O_2(g) = 2\,H_2O(l) & \Delta H_{25^\circ C} = -136{,}640 \text{ cal} \\ \hline 2\,C(s) + 2\,H_2(g) + 3\,O_2(g) = 2\,CO_2(g) + 2\,H_2O(l) & \\ & \Delta H_{25^\circ C} = -324{,}740 \text{ cal} \quad \textbf{(12d)} \end{array}$$

y por sustracción de la ecuación (12a) de la (12d) resulta



$$2\,C(s) + 2\,H_2(g) + O_2(g) = CH_3COOH(l) \qquad \Delta H_{25^\circ C} = -116{,}400 \text{ cal}$$

Este es el calor de reacción a presión constante de la ecuación (12).

CALORES DE FORMACION

Una sustancia a una temperatura cualquiera se dice que se encuentra en su *estado tipo,* cuando su actividad es igual a uno. La actividad,[1] cuyo símbolo es a puede mirarse termodinámicamente como una presión o concentración corregida. En sólidos, líquidos o gases ideales el estado tipo corresponde a sustancias a 1 atmósfera de presión. En gases reales ésta no es 1 atm, pero la diferencia de la unidad no es considerable. En el caso de sustancias disueltas el estado tipo es la concentración para la cual $a = 1$. Las entalpías de las sustancias en el estado tipo o de referencia se designan usualmente por el símbolo H^0, mientras que ΔH de una reacción donde todos los reactivos y productos se encuentran a una actividad igual a la unidad está representada por el símbolo ΔH^0.

El cambio térmico involucrado en la formación de *1 mol de una sustancia a partir de los elementos* se llama calor de formación de la sustancia. De nuevo, el calor tipo de formación es aquél en que todas las sustancias comprendidas en la reacción se encuentran con una actividad igual a la unidad. Así la ecuación termoquímica



$$C(s) + 2\,H_2(g) = CH_4(g) \qquad \Delta H^0_{25^\circ C} = -17{,}890 \text{ cal} \qquad \textbf{(13a)}$$

nos da el calor tipo de formación de un mol de metano a 25°C. Por definición ΔH^0 en la ecuación (13a) es igual a

$$\Delta H^0_{25^\circ C} = -17{,}890 = H^0_{CH_4(g)} - (H^0_{C(s)} + 2\,H^0_{H_2(g)}) \qquad \textbf{(13b)}$$

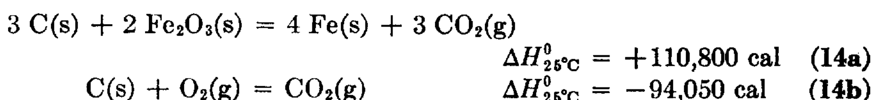
donde los distintos valores de H^0 son las entalpías de referencia por mol.

Si se conocieran las entalpías de los elementos, la información anterior sería suficiente para calcular el contenido absoluto de calor del metano.

[1] La actividad se definirá en forma más completa en el capítulo 6. Aquí basta con dejar establecido que la actividad en el estado tipo es la unidad.

Sin embargo, no existe disponible tal información. Para evitar esta dificultad se hace la suposición de que *la entalpía de todos los elementos en su estado tipo a 25°C es igual a cero.* Cuando un elemento existe en más de una forma alotrópica bajo aquellas condiciones, se elige a la más estable con entalpía cero. Así se hace con el grafito en lugar del diamante y con el azufre rómbico en vez del monoclínico, puesto que el azufre rómbico y el grafito son las formas más estables. En este supuesto, las entalpías del $H_2(g)$ y C(s) son céro a 25°C con tal de que este último sea grafito. Por ese motivo $\Delta H^0{}_{25°C} = \Delta H^0{}_{CH_4(g)}$; es decir, el calor de formación tipo del compuesto debe considerarse a 25°C.

Este se obtiene bien por medición de ΔH de la reacción que comprende la formación directa del compuesto a partir de los elementos o por cálculo desde los calores de reacción que comprenden el compuesto. Por ejemplo, para hallar el calor tipo de formación del $Fe_2O_3(s)$, se dispone de las reacciones siguientes:



$$3\,C(s) + 2\,Fe_2O_3(s) = 4\,Fe(s) + 3\,CO_2(g) \qquad \Delta H^0_{25°C} = +110{,}800 \text{ cal} \qquad \textbf{(14a)}$$

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \qquad \Delta H^0_{25°C} = -94{,}050 \text{ cal} \qquad \textbf{(14b)}$$

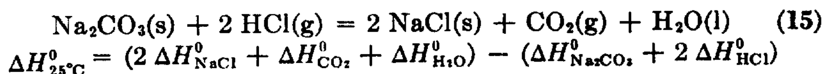
Si tenemos en cuenta las suposiciones anteriores, las entalpías del C(s), Fe(s) y $O_2(g)$ son iguales a cero. Por ese motivo

$$\Delta H^0 = +110{,}800 = 3\,\Delta H^0_{CO_2} - 2\,\Delta H^0_{Fe_2O_3}$$

y

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{Fe_2O_3} &= \frac{3\,\Delta H^0_{CO_2} - \Delta H^0}{2} \\ &= \frac{3(-94{,}050) - 110{,}800}{2} \\ &= -196{,}500 \text{ cal/mol de } Fe_2O_3 \end{aligned}$$

En la tabla 4-1 se dan los calores de formación de cierto número de compuestos a 25°C. Con su ayuda se obtienen fácilmente los de multitud de reacciones. Así por ejemplo:



$$Na_2CO_3(s) + 2\,HCl(g) = 2\,NaCl(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \qquad \textbf{(15)}$$

$$\Delta H^0_{25°C} = (2\,\Delta H^0_{NaCl} + \Delta H^0_{CO_2} + \Delta H^0_{H_2O}) - (\Delta H^0_{Na_2CO_3} + 2\,\Delta H^0_{HCl})$$

Sustituyendo ahora los valores correspondientes señalados en la tabla, obtenemos:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{25°C} &= [2(-98{,}230) + (-94{,}050) + (-68{,}320)] \\ &\qquad - [(-270{,}300) + 2(-22{,}060)] \\ &= -44{,}410 \text{ cal} \end{aligned}$$

Los compuestos formados a partir de los elementos con cesión de calor se denominan exotérmicos y los que lo hacen con absorción se llaman endotérmicos. El primer tipo es mucho más común.

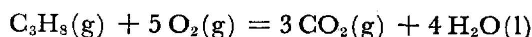
TABLA 4–1. Calores tipo de formación de compuestos a 25 °C

Sustancia	ΔH^0 (cal mol^{-1})	Sustancia	ΔH^0 (cal mol^{-1})
H_2O(l)	−68,320	Ag_2O(s)	−7,310
H_2O(g)	−57,800	CuO(s)	−38,500
HCl(g)	−22,060	FeO(s)	−64,300
HBr(g)	−8,660	Fe_2O_3(s)	−196,500
HI(g)	6,200	Fe_3O_4(s)	−267,000
HNO_3(l)	−41,400	NaCl(s)	−98,230
H_2SO_4(l)	−193,910	KCl(s)	−104,180
H_2S(g)	−4,820	AgCl(s)	−30,360
CO(g)	−26,420	NaOH(s)	−102,000
CO_2(g)	−94,050	KOH(s)	−102,000
NH_3(g)	−11,040	$AgNO_3$(s)	−29,400
NO(g)	21,600	Na_2SO_4(s)	−330,500
NO_2(g)	8,090	$PbSO_4$(s)	−219,500
SO_2(g)	−70,960	Na_2CO_3(s)	−270,300
SO_3(g)	−94,450	$CaCO_3$(s)	−288,450
Metano(g), CH_4	−17,890	Acetileno(g), C_2H_2	54,190
Etano(g), C_2H_6	−20,240	Benceno(l), C_6H_6	11,720
Propano(g), C_3H_8	−24,820	Naftaleno(s), $C_{10}H_8$	14,400
n-Butano(g), C_4H_{10}	−29,810	Metanol(l), CH_3OH	−57,020
n-Hexano(g), C_6H_{14}	−39,960	Etanol(g), C_2H_5OH	−56,300
n-Octano(g), C_8H_{18}	−49,820	Etanol(l), C_2H_5OH	−66,360
Etileno(g), C_2H_4	12,500	Acido acético, CH_3COOH	−116,400

CALORES DE COMBUSTION

Se han determinado cuidadosamente los calores desprendidos en la combustión completa con oxígeno de muchos compuestos orgánicos. El método preferente consiste en quemar la sustancia en una bomba de combustión y medir el calor liberado. Como los de combustión se obtienen a volumen constante, los valores de ΔE medidos se convierten y corrigen a ΔH^0. El término *calor de combustión*, hace referencia a la cantidad liberada *por mol* de sustancia quemada.

Por este procedimiento, se obtienen directamente muchos calores de formación de compuestos orgánicos. Si éstos contienen solo carbono, hidrógeno y oxígeno, la información suplementaria necesaria es el calor de formación del dióxido de carbono y del agua líquida que son los productos finales de oxidación de tales compuestos. El método de cálculo se ilustra con los datos sobre la combustión del propano. Si éste es gas tenemos:



$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) = 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$$

$$\Delta H^0_{25°C} = -530{,}610 \text{ cal} \quad (16)$$

Por esa razón

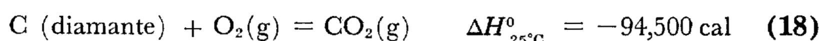
$$\Delta H^0_{25^\circ C} = -530{,}610 = (3\,\Delta H^0_{CO_2} + 4\,\Delta H^0_{H_2O(l)}) - \Delta H^0_{propano}$$
$$\Delta H^0_{propano} = 530{,}610 + 3(-94{,}050) + 4(-68{,}320)$$
$$= -24{,}820 \text{ cal}$$

El calor de formación estándar del propano a partir de los elementos es

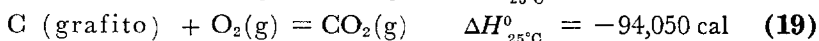


$$3\,C(s) + 4\,H_2(g) = C_3H_8(g) \qquad \Delta H^0_{25^\circ C} = -24{,}830 \text{ cal/mol} \qquad \textbf{(17)}$$

Asimismo los calores de combustión han resultado de gran utilidad en el estudio de las diferencias de energía de las formas alotrópicas de los elementos. El carbono existe en dos formas cristalinas, diamante y grafito; cuando ambas entran en combustión se encuentra que los calores desprendidos son:



$$C\text{ (diamante)} + O_2(g) = CO_2(g) \qquad \Delta H^0_{25^\circ C} = -94{,}500 \text{ cal} \qquad \textbf{(18)}$$



$$C\text{ (grafito)} + O_2(g) = CO_2(g) \qquad \Delta H^0_{25^\circ C} = -94{,}050 \text{ cal} \qquad \textbf{(19)}$$

Por esa razón, el carbono en forma de diamante tiene mayor contenido calorífico, y en la transición



$$C\text{ (grafito)} = C\text{ (diamante)} \qquad \Delta H^0_{25^\circ C} = 450 \text{ cal} \qquad \textbf{(20)}$$

Una información posterior proporcionada por los calores de combustión pertenece a la energía asociada con ciertos grupos atómicos de la molécula. Se ha observado, por ejemplo, que el calor de combustión en una serie homóloga de compuestos varía de manera casi constante al pasar de un miembro al otro de la misma serie. Así, por la adición de un grupo CH_2

TABLA 4–2. Calores de combustión de compuestos orgánicos a 25°C

Sustancia	Fórmula	ΔH^0 (cal/mol)
Metano(g)	CH_4	−212,800
Etano(g)	C_2H_6	−372,820
Propano(g)	C_3H_8	−530,600
n-Butano(g)	C_4H_{10}	−687,980
n-Pentano(g)	C_5H_{12}	−845,160
Etileno(g)	C_2H_4	−337,230
Acetileno(g)	C_2H_2	−310,620
Benceno(g)	C_6H_6	−787,200
Benceno(l)	C_6H_6	−780,980
Tolueno(l)	C_7H_8	−934,500
Naftaleno(s)	$C_{10}H_8$	−1,228,180
Sacarosa(s)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	−1,348,900
Metanol(l)	CH_3OH	−173,670
Etanol(l)	C_2H_5OH	−326,700
Acido acético(l)	CH_3COOH	−208,340
Acido benzoico(s)	C_6H_5COOH	−771,200

a la cadena normal de hidrocarburos saturados parafínicos, el incremento en ΔH^0 de combustión es aproximadamente 157,000 calorías. Regularidades parecidas se han observado en otros agrupamientos y ligaduras, no sólo en los calores de combustión sino también en los de formación. Como puede anticiparse, los incrementos térmicos varían con la naturaleza del grupo y el carácter del enlace.

En la tabla 4-2 se dan los calores de combustión de algunos compuestos orgánicos.

CALORES DE SOLUCION Y DILUCION

La solución de una sustancia en otra está acompañada por absorción o desprendimiento de calor, y este efecto térmico se denomina *calor integral de solución* de la sustancia que para una temperatura y presión dadas, depende de la cantidad de solvente que hay en la solución, como se observa en la columna 2 de la tabla 4-3. Por esta razón es esencial especificar el número de moles de solvente por mol de soluto en un calor de solución dado, así:



$$H_2SO_4(l) + 10\,H_2O(l) = H_2SO_4(10\,H_2O) \qquad \Delta H_{25°C} = -16{,}240 \text{ cal} \qquad \textbf{(21)}$$

Sin embargo, cuando la cantidad de solvente por mol de sustancia es grande, se encuentra ordinariamente que una dilución posterior no produce un efecto térmico significativo, este hecho se indica mediante la notación *ac.* Así el valor límite de los calores integrales de solución señalados en la tabla 4-3 se representan por



$$H_2SO_4(l) + ac = H_2SO_4(ac) \qquad \Delta H^0_{25°C} = -\,22{,}990 \text{ cal} \qquad \textbf{(22)}$$

TABLA 4–3. Calores de solución integral y diferencial para 1 mol de H_2SO_4 en agua a 25°C

Moles de agua (n_1)	ΔH (cal)	$\overline{\Delta H}_1$ (cal/mol)	$\overline{\Delta H}_2$ (cal/mol)
0	0	−6,750	0
0.50	−3,810	−6,740	−438
1	−6,820	−4,730	−2,090
2	−9,960	−2,320	−5,320
3	−11,890	−1,480	−7,450
4	−13,120	−1,040	−8,960
6	−14,740	−570	−11,320
10	−16,240	−233	−13,910
15	−16,990	−89.8	−15,640
25	−17,470	−24.4	−16,860
50	−17,770	−5.70	−17,480
200	−18,130	−2.16	−17,700
800	−18,990	−0.91	−18,260
3,200	−20,050	−0.26	−19,220
∞	−22,990	0	−22,990

Consideremos en general un proceso de solución a una temperatura y presión dadas tal como

$$n_2A_2 + n_1A_1 = n_2A_2(n_1A_1) \tag{23}$$

El calor integral en este caso es

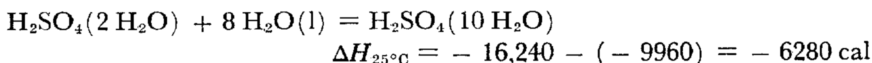
$$\Delta H = H - (n_1H_1^0 + n_2H_2^0) \tag{24}$$

donde H es la entalpía de solución y H_1^0, H_2^0 son las entalpías molares de los dos constituyentes puros de la solución. Como H es una propiedad extensiva de la solución, entonces según la ecuación (8) del último capítulo $H = n_1\overline{H}_1 + n_2\overline{H}_2$ y

$$\begin{aligned}\Delta H &= n_1\bar{H}_1 + n_2\bar{H}_2 - (n_1H_1^0 + n_2H_2^0)\\ &= n_1(\bar{H}_1 - H_1^0) + n_2(\bar{H}_2 - H_2^0)\\ &= n_1\overline{\Delta H}_1 + n_2\overline{\Delta H}_2\end{aligned} \tag{25}$$

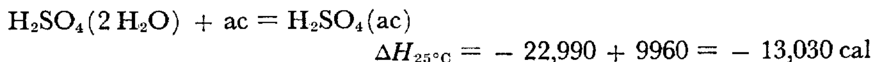
donde $\overline{\Delta H}_1 = (\bar{H}_1 - H_1^0)$ y $\Delta\bar{H}_2 = (\bar{H}_2 - H_2^0)$. La ecuación (25) es de igual forma que la expresión para H. De aquí que ΔH es una propiedad extensiva de la solución siendo *los calores parciales o diferenciales molares de la solución* $\overline{\Delta H}_1$ y $\overline{\Delta H}_2$. Estos últimos se evalúan fácilmente utilizando los métodos descritos en el último capítulo a partir de ΔH. La tabla 4-3 nos enseña en sus dos últimas columnas los valores de $\overline{\Delta H}_1$ y $\overline{\Delta H}_2$ en el caso del ácido sulfúrico. Los subíndices 1 y 2 se refieren al agua y ácido respectivamente.

La diferencia entre dos calores integrales de solución cualesquiera proporciona el involucrado en la *dilución* de una sustancia desde el estado inicial al final, y se denomina *calor integral de dilución* de la sustancia. De acuerdo con la tabla 4-3, el calor recuperable al diluir con 8 moles de agua una solución que contiene 1 mol de ácido sulfúrico en dos de aquellas, es:



$$H_2SO_4(2\,H_2O) + 8\,H_2O(l) = H_2SO_4(10\,H_2O)$$
$$\Delta H_{25°C} = -16{,}240 - (-9960) = -6280 \text{ cal}$$

Análogamente, el calor desprendido al diluir la misma solución con una cantidad de agua muy grande es



$$H_2SO_4(2\,H_2O) + ac = H_2SO_4(ac)$$
$$\Delta H_{25°C} = -22{,}990 + 9960 = -13{,}030 \text{ cal}$$

Este último valor representa el calor máximo obtenible por dilución de la solución dada.

El calor *diferencial de dilución* del solvente es la diferencia entre los valores $\overline{\Delta H}_1$ para las dos concentraciones distintas, es decir

$$(\overline{\Delta H}_1)_d = (\overline{\Delta H}_1)_2 - (\overline{\Delta H}_1)_1 \tag{26}$$

donde los subíndices 1 y 2 exteriores a los parénteiss, representan respectivamente las concentraciones inicial y final. Análogamente, el calor diferencial de dilución del soluto es

$$(\overline{\Delta H_2})_d = (\overline{\Delta H_2})_2 - (\overline{\Delta H_2})_1 \qquad \textbf{(27)}$$

A partir de las ecuaciones (25), (26) y (27) el estudiante puede verificar por sí mismo que si no se agrega soluto a la solución, entonces:

$$\begin{aligned} \Delta H_d &= \Delta H_2 - \Delta H_1 \\ &= n_1(\overline{\Delta H_1})_d + n_2(\overline{\Delta H_2})_d + \Delta n_1(\overline{\Delta H_1})_2 \end{aligned} \qquad \textbf{(28)}$$

cuando n_1 y n_2 son los números de moles del solvente y soluto presentes en la solución *inicial* y Δn_1 es el número de moles de solvente *agregados* durante la dilución. Aún más, la introducción de las definiciones de $\overline{\Delta H_1}$ y $\overline{\Delta H_2}$ en las ecuaciones (26) y (27) enseña que:

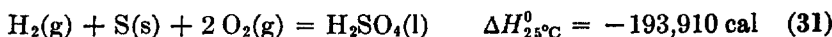
$$(\overline{\Delta H_1})_d = (\bar{H}_1)_2 - (\bar{H}_1)_1 \qquad \textbf{(29)}$$

y

$$(\overline{\Delta H_2})_d = (\bar{H}_2)_2 - (\bar{H}_2)_1 \qquad \textbf{(30)}$$

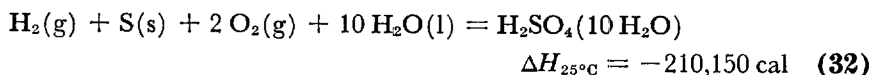
CALORES DE FORMACION EN LA SOLUCION

El calor de formación tipo del $H_2SO_4(l)$ dado a partir de la tabla 4-1 vale



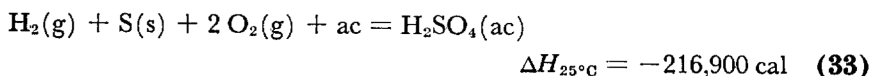
$$H_2(g) + S(s) + 2\,O_2(g) = H_2SO_4(l) \qquad \Delta H^0_{25°C} = -193{,}910 \text{ cal} \qquad \textbf{(31)}$$

Cuando esta ecuación se agrega a la (21) obtenemos



$$H_2(g) + S(s) + 2\,O_2(g) + 10\,H_2O(l) = H_2SO_4(10\,H_2O) \qquad \Delta H_{25°C} = -210{,}150 \text{ cal} \qquad \textbf{(32)}$$

De forma semejante al sumar las ecuaciones (22) y (31) resulta

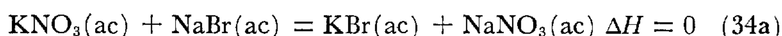


$$H_2(g) + S(s) + 2\,O_2(g) + ac = H_2SO_4(ac) \qquad \Delta H_{25°C} = -216{,}900 \text{ cal} \qquad \textbf{(33)}$$

Las ecuaciones (32) y (33) dan ambas el calor de formación por mol de ácido sulfúrico en la *solución acuosa,* la primera para un mol de ácido en 10 de agua, la segunda para un mol de ácido a dilución infinita. De estos ejemplos resulta evidente que el calor de formación de una sustancia en solución es una función de la concentración y debe tenerse en cuenta este hecho. De otra forma tales calores pueden usarse de la misma manera que aquéllos de las sustancias en todo tipo de cálculo termo-químico que comprende soluciones.

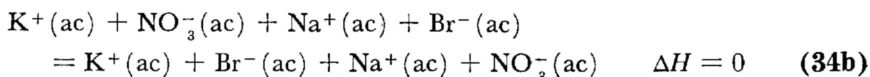
LA TERMONEUTRALIDAD DE LAS SOLUCIONES SALINAS

Como las sales de los ácidos y bases fuertes se consideran totalmente ionizadas, cabe esperar que si se mezclan soluciones de tales sales sin que se produzca una interacción química el efecto calorífico resultante debe ser cero. Así, por ejemplo, cuando se mezcla una solución diluida de nitrato de potasio con otra de bromuro sódico resulta:



$$KNO_3(ac) + NaBr(ac) = KBr(ac) + NaNO_3(ac) \quad \Delta H = 0 \qquad (34a)$$

Que el intercambio indicado en la ecuación (34a) no comprende reacción química alguna se observa cuando la ecuación se escribe en forma iónica, es decir

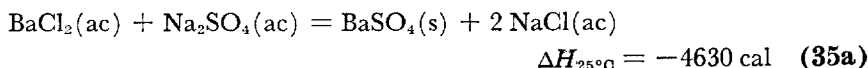


$$K^+(ac) + NO_3^-(ac) + Na^+(ac) + Br^-(ac)$$
$$= K^+(ac) + Br^-(ac) + Na^+(ac) + NO_3^-(ac) \qquad \Delta H = 0 \qquad \textbf{(34b)}$$

Como los productos y reactivos son idénticos, no cabe esperar un cambio térmico y cualquier ligera variación debe relacionarse a la dilución de la mezcla.

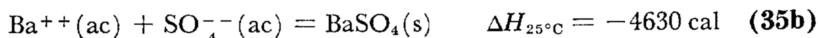
Este principio según el cual las soluciones diluidas de las sales neutras de los ácidos y bases fuertes pueden mezclarse sin absorción o desprendimiento calorífico se conoce como *principio de la termo-neutralidad de las soluciones salinas.*

Cuando durante la mezcla tiene lugar una reacción química no tiene validez el principio anterior. Así cuando una solución de cloruro de bario se mezcla con otra diluida de sulfato de sodio, se precipita sulfato de bario, y el calor de reacción en lugar de ser cero, es



$$BaCl_2(ac) + Na_2SO_4(ac) = BaSO_4(s) + 2\,NaCl(ac)$$
$$\Delta H_{25^\circ C} = -4630 \text{ cal} \qquad \textbf{(35a)}$$

o, en forma iónica:

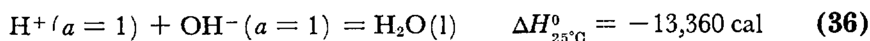


$$Ba^{++}(ac) + SO_4^{--}(ac) = BaSO_4(s) \qquad \Delta H_{25^\circ C} = -4630 \text{ cal} \qquad \textbf{(35b)}$$

CALORES DE NEUTRALIZACION DE ACIDOS Y BASES

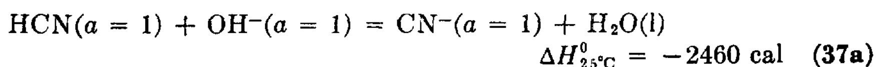
Al neutralizar soluciones diluidas de ácidos fuertes con bases fuertes también a la temperatura ambiente, *el calor de neutralización* por mol de agua formada es esencialmente constante e independiente de la naturaleza del ácido o base. Esta constancia del calor de neutralización se entiende fácilmente cuando se recuerda que los ácidos fuertes, bases y sales se disocian

completamente en sus soluciones diluidas y que en consecuencia el proceso de neutralización comprende únicamente la combinación del ion hidrógeno e hidroxilo para formar agua no ionizada. Como este proceso es igual en toda neutralización, el valor correspondiente de ΔH será constante para cada mol de agua formada. El valor de esta cantidad a 25°C, corregida al estado tipo, es



$$H^+(a = 1) + OH^-(a = 1) = H_2O(l) \qquad \Delta H^0_{25°C} = -13{,}360 \text{ cal} \qquad \textbf{(36)}$$

Esta constancia del calor de neutralización no es aplicable cuando se trata de ácidos débiles y bases fuertes, de bases débiles y ácidos fuertes o cuando ácidos y bases son débiles. La conducta de las reacciones mencionadas se explica teniendo en cuenta que en tales neutralizaciones la combinación del ion hidrógeno con el de hidroxilo para formar agua, no es la única reacción que puede verificarse. Tómese el caso del ácido hidrociánico e hidróxido de sodio por ejemplo. El primero de éstos, en agua se encuentra prácticamente no ionizado. Antes de que el ion hidrógeno del ácido pueda reaccionar con el hidroxilo de la base, debe verificarse una ionización, y como ésta tiene lugar durante la neutralización, el cambio térmico observado es la suma del calor de ionización del ácido y el de neutralización del ion hidrógeno ionizado; es decir, después de la corrección al estado tipo, la reacción total resulta

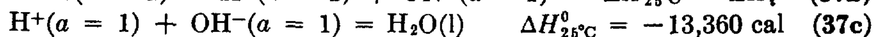


$$HCN(a = 1) + OH^-(a = 1) = CN^-(a = 1) + H_2O(l)$$
$$\Delta H^0_{25°C} = -2460 \text{ cal} \qquad \textbf{(37a)}$$

que en realidad está constituida por dos reacciones, esto es



$$HCN(a = 1) = H^+(a = 1) + CN^-(a = 1) \qquad \Delta H^0_{25°C} = \Delta H^0_i \qquad \textbf{(37b)}$$



$$H^+(a = 1) + OH^-(a = 1) = H_2O(l) \qquad \Delta H^0_{25°C} = -13{,}360 \text{ cal} \qquad \textbf{(37c)}$$

La suma de las ecuaciones (37b) y (37c) nos da (37a), y, por consiguiente

$$\Delta H^0_i + (-13{,}360) = -2460$$
$$\Delta H^0_i = +10{,}900 \text{ cal} \qquad \textbf{(38)}$$

ΔH^0_i, es el calor de ionización del ácido hidrociánico por mol. Para nuestro propósito, la ligera ionización en agua de un ácido tan débil como el hidrociánico puede despreciarse.

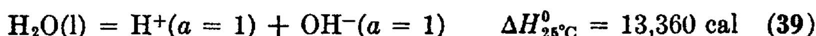
De manera análoga se explican los resultados sobre la neutralización de las bases débiles y ácidos fuertes y de las bases y ácidos débiles. En el primer caso debe considerarse el calor de ionización de la base débil y en el último los calores de ionización tanto del ácido como de la base débil.

CALORES DE FORMACION DE LOS IONES

Para presentar los datos térmicos completos de los electrólitos en soluciones acuosas sería necesario dar los calores de formación a diversas concen-

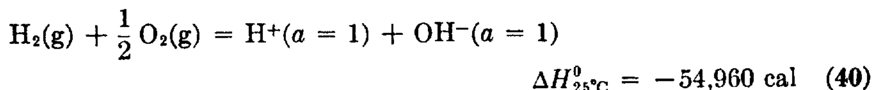
traciones. El problema se simplifica enumerando solamente los calores tipo de formación de los electrólitos, esto es, cuando todas las especies se encuentran a una actividad igual a la unidad. Sin embargo, sería mucho más deseable tabular los calores tipo de formación de los iones mismos. Entonces, para cualquier electrólito dado en agua, el calor de formación tipo sería la suma de los correspondientes a los iones individuales. Aún más, éstos podrían utilizarse para deducir los cambios térmicos para otras reacciones en que participan los iones.

La aproximación a este problema puede hacerse por medio de la ecuación (36). Como el calor tipo de formación de un mol de agua a partir de los iones hidrógeno y oxhidrilo a 25°C involucra el desprendimiento de 13,360 calorías, debe proporcionarse esta cantidad a fin de disociar a un mol de agua en estos dos iones, por tanto:



$$H_2O(l) = H^+(a = 1) + OH^-(a = 1) \qquad \Delta H^0_{25°C} = 13{,}360 \text{ cal} \qquad (39)$$

Cuando la ecuación (39) se combina con la del calor tipo de formación de 1 mol de agua líquida, obtendremos los calores tipo de formación de los iones hidrógeno e hidroxilo



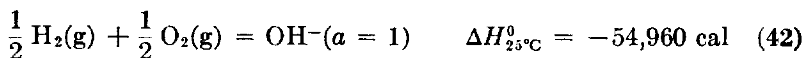
$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H^+(a = 1) + OH^-(a = 1)$$
$$\Delta H^0_{25°C} = -54{,}960 \text{ cal} \qquad (40)$$

Esta suma no puede resolverse en la actualidad sin hacer alguna suposición con respecto al calor de formación de uno de estos iones. La convención adoptada generalmente es la de que *el calor de formación del ion hidrógeno en solución acuosa es cero a 25°C y su actividad uno, es decir que*



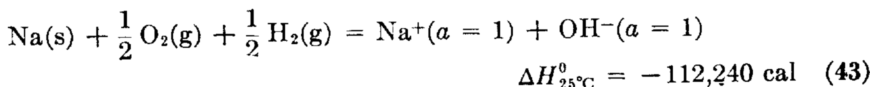
$$\frac{1}{2} H_2(g) = H^+(a = 1) \qquad \Delta H^0_{25°C} = 0 \qquad (41)$$

Con esta convención, la ecuación (40) da directamente el calor de formación del ion hidróxilo



$$\frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = OH^-(a = 1) \qquad \Delta H^0_{25°C} = -54{,}960 \text{ cal} \qquad (42)$$

Una vez que los calores de formación de estos dos iones se conocen, se calculan los restantes fácilmente. Como el calor tipo de formación del HCl en agua a 25°C es $\Delta H^0 = -40{,}020$ cal, y como $\Delta H^0 = 0$ para el H^+, $\Delta H^0 = -40{,}020$ cal debe representar el calor de formación del ion cloruro. De nuevo en la reacción



$$Na(s) + \frac{1}{2} O_2(g) + \frac{1}{2} H_2(g) = Na^+(a = 1) + OH^-(a = 1)$$
$$\Delta H^0_{25°C} = -112{,}240 \text{ cal} \qquad (43)$$

Al combinar esta ecuación con la (42), vemos que

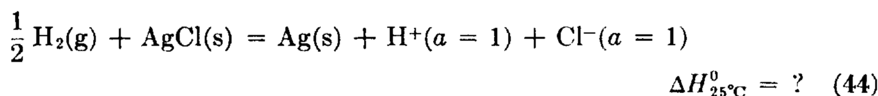
$$
\begin{aligned}
-112{,}240 &= \Delta H^0_{Na^+} + \Delta H^0_{OH^-} \\
&= \Delta H^0_{Na^+} - 54{,}960 \\
\Delta H^0_{Na^+} &= -57{,}280 \text{ cal at } 25°C
\end{aligned}
$$

Por un procedimiento análogo, se evalúan los calores de formación de muchos iones en la solución acuosa. Algunos de ellos se encuentran resumidos en la tabla 4-4. El uso de ella en el cálculo de los calores de reacción

TABLA 4-4. Calores tipo de formación de iones a 25°C

Ion	ΔH^0 cal (ion g)$^{-1}$	Ion	ΔH^0 cal (ion g)$^{-1}$
H^+	0	Cd^{++}	−17,300
Li^+	−66,550	Fe^{+++}	−11,400
Na^+	−57,280	OH^-	−54,960
K^+	−60,040	Cl^-	−40,020
NH_4^+	−31,740	Br^-	−28,900
Ag^+	+25,310	I^-	−13,370
Mg^{++}	−110,410	HSO_4^-	−211,700
Ca^{++}	−129,770	NO_3^-	−49,370
Sr^{++}	−130,380	HCO_3^-	−165,180
Ba^{++}	−128,670	S^{--}	+10,000
Fe^{++}	−21,000	SO_3^{--}	−149,200
Co^{++}	−16,100	SO_4^{--}	−216,900
Ni^{++}	−15,300	CO_3^{--}	−161,630
Zn^{++}	−36,430	PO_4^{---}	−306,900

que comprende a los ácidos y bases fuertes o sales en solución acuosa se muestra con mayor claridad con un ejemplo. Supongamos que se desea calcular ΔH^0 en la reacción



$$\frac{1}{2} H_2(g) + AgCl(s) = Ag(s) + H^+(a = 1) + Cl^-(a = 1) \qquad \Delta H^0_{25°C} = ? \quad (44)$$

como las entalpías del $H_2(g)$, Ag(s) y H^+ son todas cero, ΔH^0 estará dada por

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{Cl^-} - \Delta H^0_{AgCl(s)}$$

Al colocar el valor de $\Delta H^0_{Cl^-}$ de la tabla 4-4 y el de $\Delta H^0_{AgCl(s)}$ de la 4-1 resulta:

$$
\begin{aligned}
\Delta H^0_{25°C} &= -40{,}020 - (-30{,}360) \\
&= -9{,}660 \text{ cal}
\end{aligned}
$$

OTROS CALORES DE REACCION

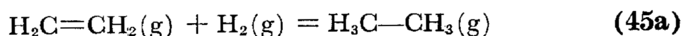
Hay muchos tipos de calor de reacción además de los mencionados. Así por ejemplo, tenemos el de fusión, vaporización, sublimación, disociación, hidrogenación, polimerización, etc. Todos ellos están sujetos al mismo tratamiento termodinámico discutido en este capítulo.

CALORES DE REACCION A PARTIR DE LAS ENTALPIAS DE ENLACE

Se han propuesto varios métodos para evaluar los calores de reacción de un proceso para el cual no existen datos térmicos disponibles. De éstos, el más popular es el que está basado en las entalpías de enlace. Este método, es aplicable a las *reacciones gaseosas entre sustancias que tienen sólo enlaces covalentes,* y está basado en los supuestos siguientes: (a) que todas las entalpías de los enlaces de un tipo particular, como el metano C—H son idénticas, y (b) que las entalpías de enlace son independientes de los compuestos en que aparecen. Aunque ninguna suposición es válida estrictamente, sin embargo el método ofrece un procedimiento simple y bastante satisfactorio para determinar las entalpías de muchas y variadas reacciones.

Al establecer las entalpías de enlace a usar en los cálculos, aquéllas para sustancias como el hidrógeno, nitrógeno, cloro, oxígeno, etc., se toman como los valores obtenidos para la disociación de las moléculas por medio térmico o espectroscópico. De nuevo, para hallar el valor de C—H se toma el calor de formación del metano a partir del C(s) y $H_2(g)$, y este último combinado con el de sublimación del carbono y disociación del $H_2(g)$ para obtener el calor de disociación del metano en los átomos de gas. Este resultado se divide entonces por cuatro, para hallar el valor del enlace C—H. Al continuar este proceso con diversos tipos de compuestos y reacciones, es posible establecer un conjunto promedio de las entalpías de enlace y sus mejores valores como los que se muestran en la tabla 4–5. Al utilizar estas entalpías un signo más se adscribe a la entalpía de enlace roto, porque para ello se precisó absorción de calor, y el signo menos se utiliza cuando se produce un enlace y hay desprendimiento calorífico.

Podemos ilustrar el uso de las entalpías de enlace con varios ejemplos. Supongamos primero, que se busca el cambio entálpico a 25°C de la reacción



$$H_2C{=}CH_2(g) + H_2(g) = H_3C{-}CH_3(g) \qquad \textbf{(45a)}$$

En este caso los cuatro enlaces C—H en el C_2H_4 están inafectados y pueden despreciarse. Sin embargo, un doble enlace se rompen en C_2H_4 y uno H—H

Tabla 4–5 Valores empíricos de las entalpías de enlace a 25°C (kcal/mol)

Enlace	ΔH	Enlace	ΔH
H—H	104	C—Cl	79
H—F	135	C—Br	66
H—Cl	103	C—S	62
H—Br	88	C=S	114
O—O	33	C—N	70
O=O	118	C=N	147
O—H	111	C≡N	210
C—H	99	N—N	38
C—O	84	N=N	100
C=O	170	N≡N	226
C—C	83	N—H	93
C=C	147	F—F	37
C≡C	194	Cl—Cl	58
C—F	105	Br—Br	46
		C(s, grafito) = C(g)	172

en H_2. A su vez, en el C_2H_6 se produce un enlace C—C y dos C—H; en consecuencia escribiremos para ΔH

$$\Delta H_{25°C} = -(\Delta H_{C-C} + 2\,\Delta H_{C-H}) + (\Delta H_{C=C} + \Delta H_{H-H}) \qquad \textbf{(45b)}$$

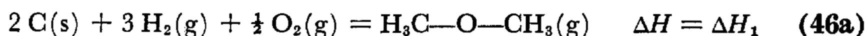
Al colocar en la ecuación (45b) las entalpías de enlace de la tabla 4–5, resulta

$$\Delta H_{25°C} = -(83 + 198) + (147 + 104)$$
$$= -30 \text{ kcal}$$

El valor observado experimentalmente para la reacción en la ecuación (45a) es

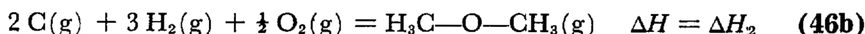
$$\Delta H^0{}_{25°C} = -\ 33 \text{ kcal}$$

Como un segundo ejemplo, consideremos la reacción



$$2\,C(s) + 3\,H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) = H_3C\text{—}O\text{—}CH_3(g) \qquad \Delta H = \Delta H_1 \qquad \textbf{(46a)}$$

Antes de que las entalpías se utilicen aquí el C(s) tiene que convertirse a C(g). Con este fin desdoblemos la ecuación (46a) en dos reacciones



$$2\,C(g) + 3\,H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) = H_3C\text{—}O\text{—}CH_3(g) \qquad \Delta H = \Delta H_2 \qquad \textbf{(46b)}$$



y $$2\,C(s) = 2\,C(g) \qquad \Delta H_3 = 344 \text{ kcal} \qquad \textbf{(46c)}$$

cuya suma es la ecuación (46a). Según (46b) tenemos

$$\Delta H_2 = -(2\,\Delta H_{C-O} + 6\,\Delta H_{C-H}) + (3\,\Delta H_{H-H} + \frac{1}{2}\,\Delta H_{O=O})$$
$$= -(168 + 594) + (312 + 59)$$
$$= -391 \text{ kcal}$$

Al combinar este resultado con la ecuación (46c), se obtiene $\Delta H_1 = -391 + 344 = -47$ kcal. El valor observado es $\Delta H^0_{25°C} = -44$ kcal.

VARIACION DEL CALOR DE REACCION CON LA TEMPERATURA

En general ΔH de una reacción es función de la temperatura y presión y ΔE lo es de la temperatura y volumen. Sin embargo, aquí estudiaremos únicamente los efectos de la temperatura en ΔH y ΔE.

El calor de una reacción obtenida calorimétricamente o por cálculo corresponde a alguna temperatura definida. A otras diferentes aquél frecuentemente varía. Como las reacciones se llevan a cabo a diversas temperaturas, es necesario con frecuencia conocer los calores de reacción a otras diferentes de aquéllas en que fueron determinadas, por tanto es muy deseable un método de cálculo del calor de reacción a una temperatura a partir de otra.

En tal caso juegan un papel muy importante las capacidades caloríficas de las cuales hemos visto que existen dos tipos C_p y C_v. Para los gases $C_p - C_v = R$ cal por mol. Por otra parte, como los cambios de volumen que acompañan al calentamiento de los sólidos y líquidos son pequeños, dichas capacidades son esencialmente iguales, pero además varían con la temperatura. Esta variación se expresa generalmente mediante fórmulas empíricas del tipo

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad \text{cal mol}^{-1}\,\text{grado}^{-1} \tag{47}$$

ó

$$C_p = a' + b'T + \frac{c'}{T^2} \quad \text{cal mol}^{-1}\,\text{grado}^{-1} \tag{48}$$

donde a, b, c y d, ó a', b' y c', son constantes para una sustancia dada. Los valores de estas constantes para diversas sustancias se dan en la tabla 4–6. El intervalo de temperatura en el cual las constantes se mantienen está indicado también.

La ecuación diferencial para la variación del calor de reacción con la temperatura puede obtenerse de la manera siguiente. Como

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} \tag{49}$$

la diferenciación de ambos miembros respecto a la temperatura absoluta nos da

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = \left[\frac{\partial H_{\text{productos}}}{\partial T}\right]_P - \left[\frac{\partial H_{\text{reactivos}}}{\partial T}\right]_P$$

TABLA 4–6. Constantes de las ecuaciones de la capacidad calorífica molar de diversas sustancias

Sustancia	Intervalo de temperatura (°K)	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^7$	$d \times 10^9$
H_2(g)	300–2500	6.62	0.81		
N_2(g)	300–2500	6.76	0.606	1.3	
O_2(g)	300–2500	6.76	0.606	1.3	
CO(g)	300–2500	6.60	1.2		
HCl(g)	300–1500	6.70	0.84		
H_2O(g)	300–1500	7.219	2.374	2.67	
H_2S(g)	300–1800	6.955	3.675	7.40	−0.585
NH_3(g)	300–1000	6.189	7.887	−7.28	
CO_2(g)	300–1500	5.166	15.177	−95.78	2.260
CH_4(g)	300–1500	3.422	17.845	−41.65	
C_2H_4(g)	300–1500	2.706	29.160	−90.59	
C_2H_6(g)	300–1000	1.375	41.852	−138.27	
		a'	$b' \times 10^3$	$c' \times 10^{-5}$	
Cl_2(g)	300–1500	8.76	0.271	−0.656	
NO(g)	300–2500	8.05	0.233	−1.56	
C(s, grafito)	300–1400	2.673	2.617	−1.169	
C(s, diamante)	300–1300	2.162	3.059	−1.303	

Pero el segundo y tercer términos son, respectivamente, $C_{p(\text{productos})}$ y $C_{p(\text{reactivos})}$. Por ese motivo

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = C_{p_{\text{productos}}} - C_{p_{\text{reactivos}}} = \Delta C_p \tag{50}$$

La ecuación (50) se conoce como de *Kirchhoff*. De igual forma se obtiene la ecuación de variación de ΔE con la temperatura, es decir

$$\left[\frac{\partial(\Delta E)}{\partial T}\right]_V = C_{v_{\text{productos}}} - C_{v_{\text{reactivos}}} = \Delta C_v \tag{51}$$

La integración de la ecuación (50) depende de si ΔC_p es constante o función de la temperatura. Cuando es constante, la integración entre las dos temperaturas, T_1 y T_2, nos da

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

y

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1) \tag{52}$$

Aquí ΔH_1 es el calor de reacción a T_1 y ΔH_2 el correspondiente a T_2. Sin embargo cuando ΔC_p varía, tenemos

$$\int d(\Delta H) = \int \Delta C_p dT + \Delta H_0$$

y
$$\Delta H = \int \Delta C_p dT + \Delta H_0 \tag{53}$$

donde ΔH_0 es una constante de integración. Para evaluar la integral en la ecuación (53), ΔC_p debe estar disponible como una función de la temperatura.

La utilidad de las ecuaciones (52) y (53) se ilustra bien con ejemplos. Supongamos que se desea calcular ΔH^0 a 348°K para la reacción



$$\frac{1}{2}\,H_2(g) + \frac{1}{2}\,Cl_2(g) = HCl(g) \qquad \Delta H^0_{298°K} = -22{,}060 \text{ cal} \tag{54}$$

Las capacidades caloríficas medias en este intervalo de temperatura son

$$\begin{aligned} H_2(g)&: \quad C_p = 6.82 \text{ cal mol}^{-1} \text{ grado}^{-1} \\ Cl_2(g)&: \quad C_p = 7.71 \quad " \quad " \quad " \\ HCl(g)&: \quad C_p = 6.81 \quad " \quad " \quad " \end{aligned}$$

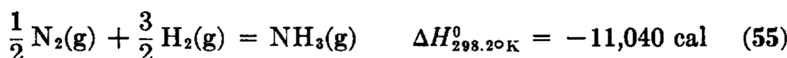
de lo cual obtendremos

$$\Delta C_p = 6.81 - \frac{1}{2}(6.82) - \frac{1}{2}(7.71) = -0.46$$

Por esa razón

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{348°K} &= -22{,}060 + (-0.46)(348 - 298) \\ &= -22{,}080 \text{ cal} \end{aligned}$$

Sin embargo, supongamos que se desea hallar el calor de formación del amoníaco a 1,000°K a partir de los datos siguientes:



$$\frac{1}{2}\,N_2(g) + \frac{3}{2}\,H_2(g) = NH_3(g) \qquad \Delta H^0_{298.2°K} = -11{,}040 \text{ cal} \tag{55}$$

$$N_2(g): C_p = 6.76 + 0.606 \times 10^{-3}\,T + 1.3 \times 10^{-7}\,T^2 \quad \text{cal mol}^{-1} \text{ grado}^{-1} \tag{56a}$$

$$H_2(g): C_p = 6.62 + 0.81 \times 10^{-3}\,T \quad \text{cal mol}^{-1} \text{ grado}^{-1} \tag{56b}$$

$$NH_3(g): C_p = 6.189 + 7.887 \times 10^{-3}\,T - 7.28 \times 10^{-7}\,T^2 \quad \text{cal mol}^{-1} \text{ grado}^{-1} \tag{56c}$$

Ahora bien $C_{p_{\text{productos}}} = C_{p_{NH_3}}$. De nuevo $C_{p_{\text{reactivos}}}$ está dado por

$$\begin{aligned} C_{p_{\text{reactivos}}} &= \frac{1}{2}\,C_{p_{N_2}} + \frac{3}{2}\,C_{p_{H_2}} \\ &= 3.38 + 0.303 \times 10^{-3}\,T + 0.65 \times 10^{-7}\,T^2 + 9.93 \\ &\qquad + 1.22 \times 10^{-3}\,T \\ &= 13.31 + 1.523 \times 10^{-3}\,T + 0.65 \times 10^{-7}\,T^2 \end{aligned} \tag{57}$$

Restando la ecuación (57) de la (56c), obtenemos para ΔC_p

$$\Delta C_p = -7.12 + 6.364 \times 10^{-3} T - 7.93 \times 10^{-7} T^2 \qquad (58)$$

Al sustituir la ecuación (58) en la (53) e integrando resulta

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \int \Delta C_p dT + \Delta H_0 \\ &= \int (-7.12 + 6.364 \times 10^{-3} T - 7.93 \times 10^{-7} T^2) dT + \Delta H_0 \\ &= -7.12\,T + 3.182 \times 10^{-3} T^2 - 2.64 \times 10^{-7} T^3 + \Delta H_0 \qquad (59) \end{aligned}$$

A fin de determinar la constante de integración, se debe sustituir en la ecuación (59) un valor conocido de ΔH^0 a cierta temperatura y así hallar el de ΔH_0. Como hemos dado el de 298.2°K que es $\Delta H^0 = -11{,}040$ cal, entonces

$$-11{,}040 = -7.12(298.2) + 3.182 \times 10^{-3}(298.2)^2 - 2.64 \times 10^{-7}(298.2)^3 + \Delta H_0$$

y

$$\begin{aligned} \Delta H_0 &= -11{,}040 + 2120 - 280 + 10 \\ &= -9190 \text{ cal} \end{aligned}$$

Colocando el valor hallado para ΔH_0 en la ecuación (59), la expresión de ΔH^0 es

$$\Delta H^0 = -9190 - 7.12\,T + 3.182 \times 10^{-3} T^2 - 2.64 \times 10^{-7} T^3 \qquad (60)$$

Esta ecuación nos da ΔH^0 para la formación del amoníaco como una función de la temperatura. Ecuaciones de este tipo son de gran utilidad, porque permiten el cálculo del calor de reacción simplemente al colocar la temperatura a la cual se busca ΔH^0. Así tenemos que para el caso presente a 1,000°K

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= -9190 - 7.12(1000) + 3.182 \times 10^{-3}(1000)^2 - 2.64 \times 10^{-7}(1000)^3 \\ &= -9190 - 7120 + 3180 - 260 \\ &= -13{,}390 \text{ cal a } 1000°\text{K} \end{aligned}$$

De aquí que a 1000°K se desprenden 2350 calorías más que a 298°K.

La exactitud de estas ecuaciones está condicionada por la precisión de medida de los calores específicos y de reacción. Debe cuidarse del intervalo de temperatura en que se usan dichas ecuaciones que tienen validez únicamente dentro de aquella variación en la cual se han determinado los calores específicos.

REFERENCIAS

Véase las referencias del final del Capítulo 3. Además:

1. Hougen, Watson y Ragatz, *Chemical Process Principles,* John Wiley & Sons, Inc. Nueva York. Parte I, Parte II, 1959.
2. K. K. Kelley, U. S. Bureau of Mines Bulletins No. 324, 371, 383, 384, 393, 406 y 407.
3. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond,* Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960.
4. Rossini, Pitzer, Taylor, Ebert, Kilpatrick, Beckett, Williams y Werner, *Selected Values of Properties of Hydrocarbons,* Cir. Natl. Bur Standards C 461, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1947.
5. Rossini, Wagman, Evans, Levine, and Jaffe, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties,* Circ. Natl. Bur. Standars 500, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1952.
6. R. R. Wenner, *Thermochemical Calculations,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1941.
7. A Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1959, Capítulo 10.

PROBLEMAS

1. El calor molar de combustión del naftaleno (P.M. = 128.17) es −1228.2 kcal/mol. Si se queman 0.3000 g del mismo en un calorímetro se produce un aumento de temperatura de 2.050°C. ¿Cuál es la capacidad calorífica total del calorímetro?

Respuesta: 1402 cal/°C.

2. Si 1.520 g de un compuesto orgánico se queman en el calorímetro del problema anterior y dan un aumento de temperatura de 1.845°C. ¿Cuál es el calor de combustión del compuesto expresado en calorías por gramo?

3. Se quema una muestra de 0.500 g de *n*-heptano(l) en un calorímetro a volumen constante, produciéndose $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ y la temperatura se eleva 2.934°C. Si la capacidad calorífica del calorímetro y sus accesorios es de 1954 cal/°C, y la temperatura media del mismo es 25°C, calcular:

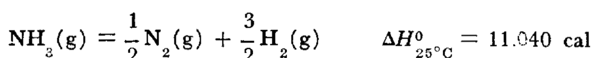
(a) El calor de combustión por mol de heptano a volumen constante.
(b) El calor de combustión del heptano por mol a presión constante.

Respuesta: (b) $\Delta H = -1151$ Kcal.

4. Establecer si para las reacciones siguientes ΔH será muy distinto de ΔE así como los casos donde sea mayor o menor que ΔE. Supóngase que todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados normales a 25°C.

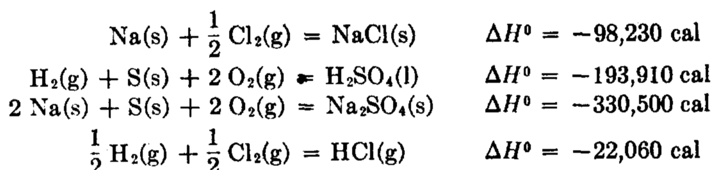
(a) La reacción completa de combustión de la sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$)
(b) La oxidación del naftaleno sólido ($C_{10}H_8$) con el O_2 para producir ácido ftálico sólido, $C_6H_4(COOH)_2$
(c) La combustión total del alcohol etílico.
(d) La oxidación del PbS con el O_2 a PbO y SO_2.

5. Hallar el valor de $\Delta E°$ a 25°C de la reacción



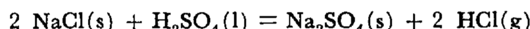
$$NH_3(g) = \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \qquad \Delta H^0_{25°C} = 11.040 \text{ cal}$$

6. Los calores de las reacciones siguientes a 25°C son



$$Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = NaCl(s) \qquad \Delta H^0 = -98{,}230 \text{ cal}$$
$$H_2(g) + S(s) + 2\,O_2(g) = H_2SO_4(l) \qquad \Delta H^0 = -193{,}910 \text{ cal}$$
$$2\,Na(s) + S(s) + 2\,O_2(g) = Na_2SO_4(s) \qquad \Delta H^0 = -330{,}500 \text{ cal}$$
$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = HCl(g) \qquad \Delta H^0 = -22{,}060 \text{ cal}$$

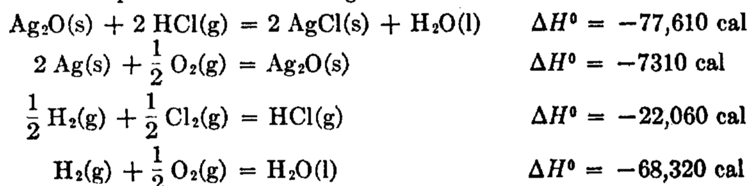
A partir de estos datos hallar el calor de reacción a volumen constante y 25°C para el proceso



$$2\,NaCl(s) + H_2SO_4(l) = Na_2SO_4(s) + 2\,HCl(g)$$

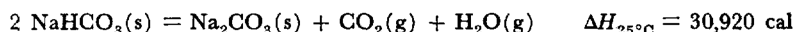
Respuesta: $\Delta E^0 = 14{,}560$ cal.

7. A partir de las ecuaciones y los calores de reacción siguientes, calcular el calor molar tipo de formación del AgCl a 25°C.



$$Ag_2O(s) + 2\,HCl(g) = 2\,AgCl(s) + H_2O(l) \qquad \Delta H^0 = -77{,}610 \text{ cal}$$
$$2\,Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = Ag_2O(s) \qquad \Delta H^0 = -7310 \text{ cal}$$
$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = HCl(g) \qquad \Delta H^0 = -22{,}060 \text{ cal}$$
$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l) \qquad \Delta H^0 = -68{,}320 \text{ cal}$$

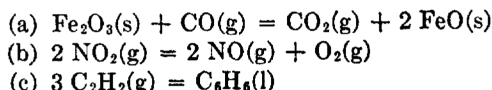
8. Para la reacción



$$2\,NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g) \qquad \Delta H_{25°C} = 30{,}920 \text{ cal}$$

Hallar el calor de formación tipo a 25°C del $NaHO_3(s)$ en calorías por mol.

9. De los datos de la tabla 4-1 calcular los calores de las reacciones siguientes a 25°C:



(a) $Fe_2O_3(s) + CO(g) = CO_2(g) + 2\,FeO(s)$
(b) $2\,NO_2(g) = 2\,NO(g) + O_2(g)$
(c) $3\,C_2H_2(g) = C_6H_6(l)$

10. A partir del calor de combustión del *n*-butano dado en la tabla 4-2 calcular el calor de formación tipo de este compuesto por mol a 25°C.

Respuesta: — 29,820 cal/mol.

11. A partir de los datos de la tabla 4-1 calcular el calor de combustión del $C_2H_5OH(g)$ a 25°C.

12. A partir de los datos señalados en la tabla 4-3 determinar a 25°C:

(a) La cantidad de calor que se liberará cuando dos moles de ácido sulfúrico (l) se disuelven en 30 moles de $H_2O(l)$
(b) Los calores diferenciales de solución del ácido y agua para la solución dada.

Respuesta: (a) — 33,980 calorías.

13. (a) ¿Cuánto calor se desprenderá o absorberá en la solución de dos moles de ácido sulfúrico (l) en un gran volumen de agua a 25°C? (b) ¿Cuál será la diferencia de los calores de solución del ácido y agua bajo estas condiciones?

14. Una solución que contiene inicialmente 73.13% en peso de ácido sulfúrico, se diluye hasta que el porcentaje de aquél es 35.25% en peso. (a) ¿Cuál será el calor integral de dilución cuando 100 g de la solución inicial se diluyen a 25°C. (b) ¿Cuál será el calor diferencial de dilución del ácido y agua bajo aquellas condiciones?

Respuesta: (a) — 4680 calorías.

15. Supongamos que la solución inicial descrita en el problema 14 se diluye en un gran volumen de agua. ¿Cuál será el valor de los calores integrales y diferenciales de dilución en el proceso?

16. Por medio de la ecuación (28) de este capítulo, calcular los calores integrales de dilución para el proceso descrito en los problemas 14 y 15. ¿Cómo podemos comparar estos resultados con los obtenidos previamente?

17. Na_2CO_3(s) se disuelve en un gran exceso de agua con desprendimiento de 5500 calorías por mol a 25°C. Calcular el calor de formación por mol de Na_2CO_3 en una solución diluida.

Respuesta: — 275,800 cal/mol.

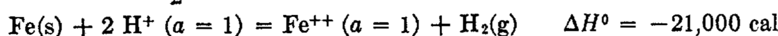
18. A partir de las siguientes reacciones y de los datos térmicos a 25°C siguientes.



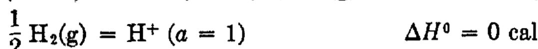
$$2\,Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g) = Fe_2O_3(s) \qquad \Delta H^0 = -196{,}500 \text{ cal}$$



$$2\,FeO(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = Fe_2O_3(s) \qquad \Delta H^0 = -67{,}900 \text{ cal}$$



$$Fe(s) + 2\,H^+ (a = 1) = Fe^{++} (a = 1) + H_2(g) \qquad \Delta H^0 = -21{,}000 \text{ cal}$$



$$\frac{1}{2}H_2(g) = H^+ (a = 1) \qquad \Delta H^0 = 0 \text{ cal}$$



$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l) \qquad \Delta H^0 = -68{,}320 \text{ cal}$$

calcular ΔH^0 de la reacción.

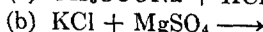


$$FeO(s) + 2\,H^+ (a = 1) = H_2O(l) + Fe^{++} (a = 1)$$

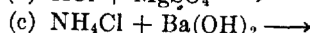
19. Los compuestos siguientes originalmente en soluciones acuosas diluidas se mezclan juntas en la forma que se señala:



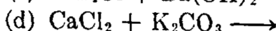
(a) $CH_3COONa + HCl \longrightarrow$



(b) $KCl + MgSO_4 \longrightarrow$



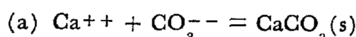
(c) $NH_4Cl + Ba(OH)_2 \longrightarrow$



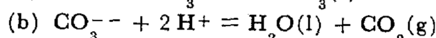
(d) $CaCl_2 + K_2CO_3 \longrightarrow$

¿En qué casos debe esperarse un efecto térmico apreciable? Explicar la respuesta.

20. A partir de los datos de las tablas 4-1 y 4-4, calcular los calores de las reacciones siguientes a 25°C:



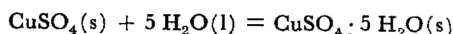
(a) $Ca^{++} + CO_3^{--} = CaCO_3(s)$



(b) $CO_3^{--} + 2\,H^+ = H_2O(l) + CO_2(g)$

21. 150.00 cc de HCl 0.4 *N* se neutralizan con un exceso de NH_4OH en una vasija de Dewar con un aumento de temperatura de 2.36°C. Si la capacidad calorífica del frasco de Dewar y su contenido después de la reacción es de 315 cal/grado, calcular el calor de neutralización en calorías por mol.

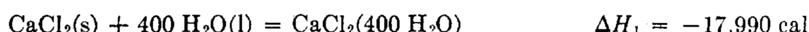
22. A 18°C el calor de solución del $CuSO_4$ anhidro en un volumen grande de agua es — 15,800 cal/mol, mientras que el del $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ es 2750 cal/mol. Hallar a 18°C el calor de la reacción



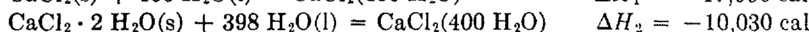
$$CuSO_4(s) + 5\,H_2O(l) = CuSO_4 \cdot 5\,H_2O(s)$$

Respuesta: ΔH = — 18,550 cal.

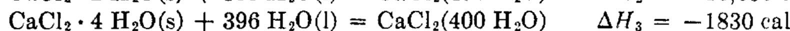
23. Los calores integrales de solución a 18°C de diversas modificaciones sólidas de cloruro de calcio en las cantidades indicadas de agua están dadas por



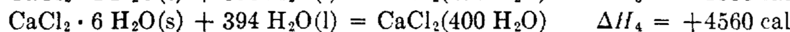
$$CaCl_2(s) + 400\,H_2O(l) = CaCl_2(400\,H_2O) \qquad \Delta H_1 = -17{,}990 \text{ cal}$$



$$CaCl_2 \cdot 2\,H_2O(s) + 398\,H_2O(l) = CaCl_2(400\,H_2O) \qquad \Delta H_2 = -10{,}030 \text{ cal}$$



$$CaCl_2 \cdot 4\,H_2O(s) + 396\,H_2O(l) = CaCl_2(400\,H_2O) \qquad \Delta H_3 = -1830 \text{ cal}$$

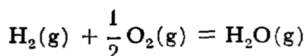


$$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O(s) + 394\,H_2O(l) = CaCl_2(400\,H_2O) \qquad \Delta H_4 = +4560 \text{ cal}$$

A partir de estos datos hallar los calores de hidratación de las siguientes reacciones:

(a) $CaCl_2(s) + 2\,H_2O(l) = CaCl_2 \cdot 2\,H_2O(s)$
(b) $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O(s) + 2\,H_2O(l) = CaCl_2 \cdot 4\,H_2O(s)$
(c) $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O(s) + 2\,H_2O(l) = CaCl_2 \cdot 6\,H_2O(s)$
(d) $CaCl_2(s) + 6\,H_2O(l) = CaCl_2 \cdot 6\,H_2O(s)$

24. Utilizando las entalpías de enlace, estimar a 25°C el calor de reacción de

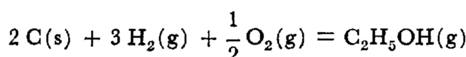


$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$$

Comparar este resultado con el observado experimentalmente.

Respuesta: $\Delta H_{cal} = -59$ kcal.

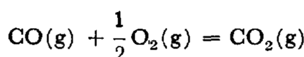
25. Utilizando las entalpías de enlace, hallar el calor de la reacción



$$2\,C(s) + 3\,H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = C_2H_5OH(g)$$

a 25°C. ¿Cómo se compara este resultado con el valor observado?

26. Los cálculos de las entalpías de enlace no son aplicables a moléculas como $CO(g)$ y $CO_2(g)$, en el supuesto de que la estructura del primero sea C=O y del segundo O=C=O. Hallar el porcentaje de error que resultaría si deseáramos calcular ΔH de la reacción



$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$$

en el supuesto de que las estructuras de CO y CO_2 fuesen las establecidas anteriormente.

27. Calcular a partir de las entalpías de enlace los calores de combustión del metano a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ en el supuesto de que la estructura de la molécula del CO_2 es O=C=O. Comparar este resultado con el valor observado.

28. Utilizando las constantes de la capacidad calorífica de la tabla 4-6 hallar la cantidad de calor requerido para elevar la temperatura de 200 g de $CO_2(g)$ desde 300 a 500°K (a) a presión constante y (b) a volumen constante. Suponer que $C_p - C_v = R$ cal mol^{-1} grado^{-1}. *Respuesta:* (a) 8880 cal; (b) 7080 cal.

29. Un mol de $N_2(g)$ y tres de $H_2(g)$ a 25°C se calientan a 450°C y se someten a una presión que resulta en la conversión de 0.1 moles de N_2 en $NH_3(g)$. Los gases se enfrían de nuevo rápidamente, a 25°C. Hallar partiendo de los datos proporcionados en este capítulo, cuánto calor se cede o absorbe en el proceso.

30. Una mezcla de gas contiene 40% de CO_2, 30% de CO, y 30% de N_2 por volumen. Hallar el calor necesario para elevar la temperatura de 1000 g de la mezcla desde 300 a 500°K a presión constante.

31. Hallar el calor de vaporización del agua a 120° y 1 atm de presión. La capacidad calorífica de $H_2O(l)$ puede tomarse como 1.0 cal/g-grado, C_p para el vapor como 0.45 cal/g-grado, y el calor de vaporización a 100°C como 540 cal/g.

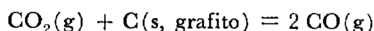
Respuesta: 529 cal/g.

32. Se condensa a agua líquida un mol de vapor en su punto de ebullición bajo una presión constante de 1 atm bajo iguales condiciones. ¿Cuáles son los valores de ΔH, q, w, y ΔE en este proceso?

33. En la reacción $ZnO(s) + CO(g) = Zn(g) + CO_2(g)$; $\Delta H^0 = 47{,}390 - 0.69\,T - 3.29 \times 10^{-3}\,T^2 + 1.25 \times 10^{-6}\,T^3$

(a) deducir la expresión de ΔE^0 como una función de T.
(b) Hallar los valores de ΔH^0 y ΔE^0 a 500°K.

34. Hallar ΔH^0 como una función de T para la reacción

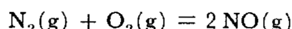


$$CO_2(g) + C(s,\ grafito) = 2\,CO(g)$$

siendo el valor de $\Delta H^0{}_{293°K} = 41{,}400$ calorías.

Respuesta: $\Delta H^0 = 40{,}810 + 5{,}361\ T - 7.697 \times 10^{-3}\ T^2 + 31.93 \times 10^{-7}\ T^3 - 0.565 \times 10^{-9}\,T^4 - \dfrac{1.169 \times 10^5}{T}$

35. Hallar las expresiones de ΔH^0 como una función de la temperatura para la reacción



$$N_2(g) + O_2(g) = 2\,NO(g)$$

sabiendo que $\Delta H^0{}_{293°K} = 43{,}000$ cal.

36. La expresión de ΔH^0 para la formación del CO_2 como función de la temperatura es

$$\Delta H^0 = -93{,}480 - 0.603\,T - 0.675 \times 10^{-4}\,T^2 - \frac{1.091 \times 10^5}{T}$$

Hallar ΔC_p^0 en esta reacción como función de T.

37. Para la reacción $CaO(s) + CO_2(g) = CaCO_3(s)$

$$\Delta H^0 = -42{,}500 - 0.66\,T + 2.155 \times 10^{-3}\,T^2 + \frac{4.1 \times 10^3}{T}$$

Hallar ΔE^0, ΔC_p^0, y ΔC_v^0 como funciones de T.

38. Supongamos que la reacción $2\ A(g) = A_2(g)$ procede muy rápidamente y de manera total a 300°K con una liberación de 50.000 cal por mol de A_2 formado. Bajo estas condiciones se considera que el proceso es esencialmente adiabático. Si C_p en el sistema es constante e igual a 8.00 cal mol^{-1} grado^{-1} y A_2 es estable con la temperatura. ¿Cuál es la máxima temperatura alcanzable como resultado de la formación de 0.500 moles de A_2?

5

LA SEGUNDA Y TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Aunque la primera ley de la termodinámica establece la relación entre el calor absorbido y el trabajo realizado por un sistema, no señala ninguna restricción en la fuente de este calor o en la dirección de su flujo. Según la primera ley, nada impide que sin ayuda externa, extraigamos calor del hielo para calentar el agua, siendo la temperatura del primero menor que la de esta última. Pero la experiencia nos enseña que tal transferencia del calor de una temperatura más baja a otra mayor no se efectúa espontáneamente, en su lugar se encuentra siempre que el calor fluye en sentido contrario, es decir, *el flujo de calor es unidireccional desde la temperatura más elevada a otra menor,* lo que no impide la posibilidad de enfriar un cuerpo por debajo de la temperatura de sus contornos, pero para ello es preciso realizar cierto trabajo.

Un cambio unidireccional semejante, se observa en todos los fenómenos naturales. Así la electricidad tiende a fluir únicamente desde un punto de potencial eléctrico más elevado a otro más bajo, el agua se mueve de un nivel más alto a otro menor, la difusión tiene lugar entre puntos de concentración distinta, y todas las reacciones químicas se llevan a cabo en la dirección que les conduce a establecer un equilibrio. En efecto, las observaciones anteriores se resumen diciendo que *todos los procesos de la naturaleza tienden a cambiar espontáneamente en una dirección que conduzca al equilibrio.*

Pero aún existe otra insuficiencia en la primera ley termodinámica, pues aunque ésta exige una conservación de energía en cualquier transformación, no aclara la facilidad de interconversión de dichas energías. Tam-

bién es un hecho, que mientras que diferentes formas de energía pueden convertirse fácil y totalmente en calor, el proceso contrario tiene lugar bajo condiciones muy restringidas. Así, a temperatura constante, el calor se transforma en trabajo sólo a expensas de algún cambio permanente en el sistema comprendido. Por ejemplo, el calor se transforma en trabajo por expansión isotérmica reversible de un gas en cilindro. Para conservar este trabajo el gas debe permanecer expandido. Si intentamos devolver el gas a su condición original, encontramos que el trabajo obtenido en la expansión debe utilizarse en la compresión, y en consecuencia gastamos la cantidad de calor original. De nuevo, para lograr un trabajo por medio del calor, como en una máquina térmica, es esencial que exista una caída de temperatura y que el calor fluya desde una temperatura elevada a otra menor. Pero aún bajo tales condiciones no todo el calor se convierte en trabajo, sino sólo una fracción del mismo, determinado en condiciones ideales por las temperaturas de operación. Aún más, aunque el calor de la máquina permanezca inalterado en tal operación, el que permaneció sin conversión es degradado porque ha descendido de temperatura. De estos hechos puede verse que *el calor no se transforma en trabajo sin producir cambios permanentes bien sea en los sistemas comprendidos o en sus proximidades.*

ENTROPIA

El párrafo anterior con letra cursiva no es sino la expresión de la segunda ley termodinámica, que se estableció gracias a los esfuerzos de Clausius y Lord Kelvin. Para llegar a un enunciado general de la ley y expresarla en forma matemática, definamos una nueva cantidad matemática S, denominada *entropía* del sistéma. Como veremos después, *la entropía de un sistema depende sólo de sus estados inicial y final,* y como en el caso de E y H, escribimos que el cambio entrópico ΔS, es

$$\Delta S = S_2 - S_1 \tag{1}$$

donde S_2 y S_1 son las entropías de los estados final e inicial. Más aún, especificamos que el cambio de S, dS, está dado por

$$dS = \frac{dq_r}{T} \tag{2}$$

donde dq_r es una cantidad infinitesimal del calor absorbido en un proceso que tiene lugar bajo condiciones *reversibles* a una temperatura T. En el caso de un cambio finito reversible a $T =$ constante, dS se hace igual a ΔS, dq_r es entonces q_r, y la ecuación (2) toma la forma

$$\Delta S = \frac{q_r}{T} \tag{3}$$

Por ese motivo, para cualquier proceso isotérmico reversible en el cual se absorbe una cantidad de calor q_r a la temperatura T, el cambio entrópico involucrado es simplemente el calor absorbido dividido por la temperatura absoluta. Cuando q_r es positiva, es decir hay absorción de calor ΔS es positiva también, indicando un incremento en la entropía del sistema. Por otra parte cuando hay desprendimiento de calor q_r es negativa y lo es ΔS, y el sistema experimenta un decrecimiento entrópico.

Las entropías y cambios entrópicos se expresan en calorías por grado para una cantidad de sustancia dada. La cantidad *caloría por grado* se denomina *unidad entrópica* (ue).

CAMBIO ENTROPICO EN LOS SISTEMAS AISLADOS

Consideremos un cilindro, que contiene una sustancia cualquiera, provisto de un pistón sin fricción ni peso. Supongamos que el cilindro va encerrado en un recipiente grande de calor totalmente aislado de los alrededores de manera que no hay ninguna posibilidad de que el calor entre o salga del recipiente. A este agrupamiento se le denomina *sistema aislado.* Supongamos ahora que la temperatura en el sistema aislado es constante e igual a T y que la sustancia en el cilindro realiza una expansión isotérmica y reversible desde el volumen V_1 al V_2. Durante este proceso la sustancia absorberá cierta cantidad de calor q_r, de manera que el cambio entrópico que experimenta dicha sustancia, que representamos por ΔS_s valdrá de acuerdo con la ecuación (3).

$$\Delta S_s = \frac{q_r}{T} \tag{4a}$$

Al mismo tiempo el recipiente pierde una cantidad de calor q_r, y de aquí que el cambio de entropía del recipiente, ΔS_r, es

$$\Delta S_r = \frac{\bar{q}_r}{T} \tag{4b}$$

donde el signo barra sobre q_r, indica una pérdida de calor. El cambio total de entropía de la sustancia y recipiente, ΔS_1, es entonces

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \Delta S_s + \Delta S_r \\ &= \frac{q_r}{T} + \frac{\bar{q}_r}{T} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{4c}$$

Si comprimimos la sustancia ahora de manera isotérmica y reversible desde V_2 de nuevo a V_1, el calor desprendido por la sustancia será q_r y

también será el calor ganado por el recipiente. Los cambios de entropía involucrados son

$$\Delta S'_s = \frac{\bar{q}_r}{T} \tag{5a}$$

$$\Delta S'_r = \frac{q_r}{T} \tag{5b}$$

y el cambio total de entropía para la sustancia y recipiente, ΔS_2, es

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \Delta S'_s + \Delta S'_r \\ &= \frac{\bar{q}_r}{T} + \frac{q_r}{T} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{5c}$$

y el cambio total de entropía para el ciclo completo, ΔS, es la suma de ΔS_1 y ΔS_2,

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= 0 \end{aligned} \tag{6}$$

Las consideraciones anteriores conducen a dos conclusiones muy importantes, la primera es, aunque las partes de un sistema aislado experimenten un cambio en entropía la variación total de ésta para el sistema entero aislado cuando tiene lugar un cambio isotérmico reversible es cero. Segundo, el cambio total de entropía para un ciclo isotérmico reversible es cero, y de aquí que al final, el sistema posee la misma entropía que inicialmente. Por tanto la entropía se comporta entonces como una propiedad de estado del sistema y este hecho justifica la ecuación (1). Estas conclusiones son válidas para todos los tipos de procesos y ciclos realizados bajo condiciones isotérmicas y reversibles en los sistemas aislados.

Consideremos de nuevo la expansión isotérmica de la sustancia desde el volumen V_1 a V_2, pero supongamos que el cambio es ahora irreversible. Como la expansión es irreversible, el calor absorbido por la sustancia será q, donde $q < q_r$. Sin embargo, la *variación de entropía* debe ser la misma que fue en la expansión reversible, porque está determinada por el *calor reversible y no por el absorbido realmente.* El valor actual de q en un proceso irreversible depende de la manera de llevar a cabo dicho proceso y puede variar desde $q = 0$ a $q = q_r$ cuando se obtiene la reversibilidad completa. Por esa razón, para un proceso irreversible ΔS no puede ser igual a q/T, puesto que si ΔS fuese igual a dicho valor en todos los casos obtendría una serie de diferentes valores de ΔS entre dos estados dados del sistema y como esto es imposible para una propiedad característica de los estados del sistema únicamente, debe llegarse a la conclusión de que aún en un proceso irreversible ΔS debe estar dado por q_r/T. Con estos argumentos la variación de entropía para la expansión isotérmica irreversible de la sustancia desde V_1 a V_2 está dada por la ecuación (4a). Sin embargo,

la pérdida de calor q por el recipiente puede considerarse que tiene lugar reversiblemente y también el cambio de entropía del recipiente es $\Delta S_r = \bar{q}/T$. El cambio total de entropía del sistema aislado es entonces

$$\Delta S_1 = \frac{q_r}{T} + \frac{\bar{q}}{T} \tag{7a}$$

Pero, $q_r > \bar{q}$ y $q_r/T > \bar{q}/T$, en consecuencia

$$\Delta S_1 = \frac{q_r}{T} + \frac{\bar{q}}{T} > 0 \tag{7b}$$

y por lo tanto un *proceso irreversible que tiene lugar isotérmicamente en un sistema aislado conduce a un incremento de la entropía total del sistema.*

Si recomprimimos la sustancia desde su estado original isotérmica y reversiblemente a una temperatura T, entonces el cambio de entropía del proceso será dado de nuevo por la ecuación (5c), esto es $\Delta S_2 = 0$. Como resultado el cambio total de entropía para un ciclo irreversible será la suma de $\Delta S_2 = 0$ y la ecuación (7b) es decir,

$$\Delta S = \frac{q_r}{T} + \frac{\bar{q}}{T} > 0 \tag{8}$$

Por esa razón mientras que para un ciclo isotérmico y reversible completo realizado en un sistema aislado $\Delta S = 0$, en uno irreversible $\Delta S > 0$. Esta conclusión es válida de nuevo para todos los tipos de proceso irreversible.

El incremento de entropía que tiene lugar en un ciclo irreversible es el resultado de la conversión de trabajo en calor. Al finalizar el ciclo, la sustancia que realiza el trabajo al regresar a su estado inicial, no experimenta cambio de ninguna naturaleza. El depósito sin embargo, ha perdido una cantidad de calor q y ganado otra q_r con un balance neto de ganancia $q_r + \bar{q}$, y de aquí que su aumento de entropía es $q_r/T + \bar{q}/T$, cantidad mayor que cero. Al mismo tiempo el trabajo sobre la sustancia fue w_m, mientras que el realizado por la sustancia fue w. La diferencia $w_m - w$ es convertida en calor ganado por el depósito y originó el aumento de entropía.

Cualquier proceso no isotérmico puede considerarse compuesto de una serie sucesiva de etapas, cada una de ellas infinitesimalmente distinta de la anterior, y si tienen lugar reversiblemente el cambio de entropía para cada etapa estará dada por el calor absorbido en la etapa dq_r, dividida por T, temperatura a la cual hay absorción de calor. El cambio total de entropía

para un proceso que tiene lugar entre las temperaturas T_1 y T_2, será entonces la suma de los pequeños cambios entrópicos, o

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_r}{T} \tag{9}$$

De cuanto se dijo antes resulta evidente que la ecuación (9) se aplica también a los procesos irreversibles no isotérmicos con tal de que los valores de q no sean los calores observados realmente, sino los evaluados para el proceso reversible correspondiente entre los dos mismos estados.

Cuando se aplica la ecuación (9) de manera análoga a la de antes, a los cambios que suceden en un sistema aislado y en condiciones no isotérmicas, se encuentra que:

1. En cualquier proceso o ciclo *reversible* $\Delta S = 0$
2. En cualquier otro proceso o ciclo *irreversible* $\Delta S > 0$

Estas conclusiones son idénticas a las obtenidas para un proceso isotérmico. Por ese motivo, hay o no incremento de entropía según que el proceso sea irreversible o reversible.

La validez de este postulado se comprueba por el ciclo de Carnot, en el cual tenemos:

$$\frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$1 - \frac{q_1}{q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

y también

$$\frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2}$$

Pero $q_1/T_1 = \Delta S_1$ y $q_2/T_2 = \Delta S_2$. De aquí

$$\Delta S_1 = \Delta S_2$$

y para un ciclo completo $\Delta S = 0$.

LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

Si en lugar de cambios finitos consideramos otros infinitesimales, entonces el resultado de la sección anterior se resume mediante la conclusión de que para un proceso cualquiera que tiene lugar en un sistema aislado la variación de entropía está dada por

$$dS_i \geqq 0 \tag{10}$$

La igualdad se aplica en los procesos reversibles y la desigualdad en los irreversibles. Los primeros, que comprenden un balance entre las fuerzas

impulsoras, deben, por necesidad, efectuarse muy lentamente. En efecto, para llevar a cabo cualquier cambio de forma totalmente reversible exige un tiempo infinito y por tanto aquel que se realiza en uno finito será irreversible e irá acompañado de un aumento de entropía total de los cuerpos comprendidos. Esta última conclusión nos permite establecer la segunda ley termodinámica en su forma más general diciendo, que *todo proceso natural se verifica con un incremento entrópico y que la dirección del cambio es aquella que conduce a tal aumento.* Las diversas formas de la segunda ley dadas antes en el capítulo son casos particulares de esta ley.

Supongamos al universo entero como un sistema aislado, como imaginó Clausius, y apliquemos a él, la segunda ley. Como todos los procesos en la naturaleza son irreversibles, la entropía del universo debe ser una propiedad unidireccional que incremente continuamente y tiende a un máximo. Por otra parte la primera ley de la termodinámica establece que la energía del universo permanezca constante. Estos hechos condujeron a que Clausius enunciara estas dos primeras leyes de la termodinámica bajo la conclusión de que "la energía del universo es constante y su entropía tiende a un máximo".

J. W. Gibbs, una de las mentes científicas más grandes de América, se refiere a la entropía como una medida del "desorden" de un sistema. Este término resulta descriptivo e iluminador a la vez. Lo que significa es que la energía en forma útil, como la eléctrica, mecánica, o química está organizada y dirigida, y puede usarse en realizar un trabajo. Por otro lado, el calor es aquella forma de energía debida al libre movimiento de los átomos o moléculas en un cuerpo y es de carácter caótico. Por ese motivo, cuando la energía organizada utilizable en la realización de un trabajo se convierte en calor, incrementa el caos o "desorden" de un sistema, y por tanto la entropía, que es una medida de esa "confusión", debe aumentar. Esta idea ha servido de base para poder establecer una conexión entre la entropía y probabilidad que incumbe a un campo de la ciencia conocida como mecánica estadística.[1]

De la discusión anterior podemos resumir la esencia de la segunda ley termodinámica diciendo que nuestra provisión de energía disponible en el universo decrece continuamente y se va conviertiendo en energía desordenada que llamamos calor.

VARIACION ENTROPICA DE LOS SISTEMAS UNICAMENTE

El proceso que tiene lugar en un sistema aislado nos da un panorama de la conducta de la entropía cuando se estudian los sistemas y sus contor-

[1] Vea el capítulo 18

nos. Bajo tales condiciones podemos seguir de cerca todos los cambios de entropía que tienen lugar y llegamos a la conclusión de que aquélla puede permanecer constante o aumentar. Sin embargo, con más frecuencia estamos interesados sólo en los sistemas en sí y no en sus alrededores. Entonces es posible que la entropía permanezca constante, aumente o disminuya en diversas situaciones, y por lo tanto ΔS puede ser cero, positiva o negativa.

El cambio diferencial entrópico experimentado por un sistema en sí durante un proceso, se deduce de la ecuación (10). En esta ecuación dS_i es una suma de las variaciones entrópicas del sistema únicamente dS, y del depósito, dS_r; esto es:

$$dS_i = dS + dS_r \geqq 0 \tag{11}$$

A su vez, dS_r es la cantidad de calor cedida (o ganada) por el depósito dividida por T, y este calor es igual y de signo contrario al ganado (o cedido) por el sistema, dq. Así que podemos escribir $dS_r = -dq/T$, y

$$dS - \frac{dq}{T} \geqq 0$$

$$TdS - dq \geqq 0 \tag{12}$$

Sin embargo, la primera ley nos dice que $dq = dE + dw$. De nuevo dw consta en general de trabajo P-V es decir pdV y también de otras formas de trabajo las que designamos por dw'. Entonces

$$dq = dE + pdV + dw' \tag{13}$$

y por sustitución de la ecuación (13) en (12) obtenemos

$$TdS - dE - pdV - dw' \geqq 0 \tag{14}$$

En la ecuación (14) el signo de desigualdad se aplica a los procesos irreversibles. Aún más, cuando únicamente existe trabajo P-V involucrado $dw' = 0$, y así obtenemos

$$TdS - dE - pdV > 0 \tag{15}$$

Pero para un proceso reversible cualquiera $p = P$, $dw' = dw'_m$ y la igualdad se mantiene. Ahora obtenemos:

$$TdS - dE - PdV - dw'_m = 0 \tag{16}$$

y cuando $dw'_m = 0$

$$TdS - dE - PdV = 0 \tag{17}$$

La manera en que se utilizan estas ecuaciones en los cálculos de ΔS se ilustra mejor con los dos ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1: Calcular la variación de entropía comprendida en la expansión isotérmica reversible de 5 moles de gas ideal a partir de un volumen de 10 litros a otro de 100 a•300°K. Aquí se aplica la ecuación (17) con la condición $dE = 0$, puesto que el proceso es isotérmico. Entonces tenemos

$$\begin{aligned} dS &= \frac{PdV}{T} \\ &= \frac{nRdV}{V} \end{aligned}$$

efectuando la sustitución $P = nRT/V$. En consecuencia por integración obtenemos

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 \\ &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 5(1.987)(2.303) \log \frac{100}{10} \\ &= 22.88 \text{ cal grado}^{-1} \text{ o ue} \end{aligned}$$

Deberá observarse que la expresión para ΔS es la de un trabajo máximo dividido por T, es decir, w_m/T, y esto es lo mismo que q_r/T.

Si deseamos tratar el sistema y sus contornos como uno aislado, entonces el cambio entrópico de los alrededores es $-\ q_r/T$, ó -22.88 unidades entrópicas. La variación total de entropía para la combinación se convierte entonces en: $(22.88 - 22.88) = 0$ de acuerdo con la ecuación (10).

EJEMPLO 2. Hallar la variación entrópica comprendida en la expansión isotérmica de 5 moles de gas ideal contra una presión constante de 1 atm desde un volumen de 10 litros a otro de 100 a 300°K. La expansión resulta así irreversible pero isotérmica de nuevo. Por esa razón, con $dE = 0$, la ecuación predice que $dS > pdV/T$, o

$$\Delta S > \frac{1(V_2 - V_1)}{T} > \frac{1(100 - 10)24.22}{300} \text{ ue}$$

y

$$\Delta S > 7.27 \text{ ue}$$

Para este proceso $w = q$; pero, puesto que $w \neq w_m$, $q \neq q_r$. Para hallar q_r debemos imaginar el mismo cambio realizado reversiblemente, y éste es el que tiene lugar en el problema precedente. En consecuencia, tenemos aquí también $\Delta S = 22.88$ ue, un valor mayor que el dado por pdV/T.

Si consideramos de nuevo el sistema y sus contornos resulta para el último

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{q}{T} = -\frac{p(V_2 - V_1)}{T} \\ &= -\ 7.27 \text{ ue} \end{aligned}$$

Por ese motivo, el cambio total de entropía del sistema aislado es (22.88 − 7.27) = 15.61 ue. De acuerdo con la ecuación (10) este cambio entrópico es mayor que cero.

DEPENDENCIA DE LA ENTROPIA DE LAS VARIABLES DE UN SISTEMA

Como la entropía es una función de estado del sistema, su valor para una *sustancia pura* dependerá de cualquiera de dos de las tres variables T, V y P. Comúnmente, se selecciona a T como una de las variables independientes y de aquí que la combinación de variables a considerar resulta bien T y V o T y P.

Variables T y V. Si la entropía de una sustancia es función de T y V, entonces,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \tag{18}$$

De nuevo, la primera ley establece para las condiciones reversibles

$$dE = dq_r - dw_m \tag{19}$$

Pero, $dq_r = TdS$, y $dw_m = PdV$. Por lo tanto,

$$dE = TdS - PdV \tag{20}$$

Sin embargo, E es también una función de T y V, de ahí que,

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \tag{21}$$

Por eliminación de dE entre las ecuaciones (20) y (21) resulta para dS

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \tag{22}$$

y por comparación de las ecuaciones (18) y (22) vemos que,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{23a}$$

$$= \frac{C_v}{T} \tag{23b}$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \tag{24}$$

La ecuación (24) se simplifica así: Reordenándola tenemos

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \tag{25}$$

que por diferenciación respecto a T y a V constante

$$\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{26}$$

De igual forma reagrupando a la ecuación (23a) obtenemos

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{27}$$

que por diferenciación respecto a V a T constante nos da

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right) \tag{28}$$

Como no importa el orden de diferenciación, podemos igualar las ecuaciones (26) y (28) para obtener

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{29}$$

Con las ecuaciones (23b) y (29) para las derivadas parciales, la ecuación (18) se transforma finalmente en

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \tag{30}$$

Variables T y P. Con las variables independientes T y P, dS está dada por

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \tag{31}$$

Como $H = E + PV$, la diferenciación total nos da

$$dH = dE + PdV + VdP$$

o

$$dE + PdV = dH - VdP \tag{32}$$

La sustitución de la ecuación (32) en (20) nos da entonces

$$TdS = dH - VdP \tag{33}$$

Pero, H es también una función de T y P, de manera que

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \tag{34}$$

Por eliminación de dH entre las ecuaciones (33) y (34) obtendremos

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP \tag{35}$$

y al establecer una comparación entre las ecuaciones (31) y (35) resulta:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{36a}$$

$$= \frac{C_p}{T} \tag{36b}$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \tag{37}$$

De nuevo es posible simplificar la ecuación (37). Un reagrupamiento de la ecuación nos da

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \tag{38}$$

y la diferenciación de (38) respecto a T, a P constante nos da

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{39}$$

Una ordenación y diferenciación posterior de la ecuación (36a) respecto a P, a T constante nos da

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T}\right) \tag{40}$$

y, por esa razón, la combinación de las ecuaciones (39) y (40) nos da

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{41}$$

Si ahora colocamos las ecuaciones (36b) y (41) en la (31), obtenemos finalmente

$$dS = \frac{C_p}{T}\,dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \tag{42}$$

Las ecuaciones (30) y (42) son totalmente generales y se aplican lo mismo a sólidos puros, que a líquidos o gases. Pero, antes de discutir el uso de estas ecuaciones, haremos una disgresión para mostrar la validez de las ecuaciones (38) y (41) del Capítulo 3, que se supusieron válidas sujetas a demostración posterior. Si sustituimos la ecuación (29) en (25), resulta

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{43}$$

y, análogamente, la sustitución de (41) en (38) nos da

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{44}$$

Las ecuaciones (43) y (44) son idénticas a las (38) y (41) del capítulo 3.

CAMBIOS DE ENTROPIA EN LOS GASES IDEALES

En la ecuación (30) C_v se refiere a la capacidad calorífica de cualquier cantidad de sustancia que se considere. Si tratamos con n moles de gas, es más conveniente escribir para ellos nC_v, donde C_v es ahora la capacidad calorífica por mol. De nuevo, para los gases ideales, $PV = nRT$, y la diferenciación de ésta nos da

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \tag{45}$$

De aquí que para gases ideales la ecuación (30) nos da

$$dS = \frac{nC_v dT}{T} + \frac{nRdV}{V} \tag{46}$$

y por integración entre los límites señalados nos da para ΔS

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_v dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRdV}{V} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_v dT}{T} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \tag{47}$$

Cuando C_v es constante en un intervalo amplio de temperaturas la ecuación (47) se reduce a

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{48}$$

Pero si C_v no fuera constante habría de reemplazarse como función de T, entre los límites T_1 y T_2.

El primer término de la derecha en las ecuaciones (47) o (48) nos da el cambio entrópico de n moles de un gas ideal por variación de temperatura a volumen constante. A su vez, el segundo término nos da el cambio de ΔS por cambio de volumen a temperatura constante.

Cuando T es constante desaparece el primer término y sólo se aplica el segundo. De nuevo, a V constante el segundo término es cero, y sólo se usa el primero para obtener ΔS.

En el caso de T y P como variables independientes, podemos sustituir nC_p por C_p en la ecuación (42) donde C_p es ahora la capacidad calorífica por mol de gas. De nuevo por diferenciación de $PV = nRT$ resulta

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} \tag{49}$$

Al reemplazar ésta en la ecuación (42), dS para n moles de un gas ideal se transforma en

$$dS = \frac{nC_p}{T}\,dT - \frac{nR}{P}\,dP \tag{50}$$

de aquí que por integración entre los límites señalados

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} - \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRdP}{P} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}\end{aligned} \tag{51}$$

Si C_p es o se considera constante, entonces la ecuación (51) da

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR\, ln \frac{P_2}{P_1} \tag{52}$$

Estas relaciones se manipulan igual que las dadas para las variables T y V. El primer término en la ecuación (51) o (52) da el cambio entrópico que experimentan n moles de gas ideal por variación de temperatura a presión constante, mientras que el segundo da ΔS resultante por cambio de presión a temperatura constante.

Las ecuaciones (30) y (42) se utilizan para calcular las variaciones de entropía de gases no ideales con tal de que las ecuaciones de estado o datos se hallen disponibles para proporcionar las expresiones necesarias de $(\partial P/\partial T)_V$ como función del volumen o $(\partial V/\partial T)_P$ como función de la presión. Con los valores disponibles de estas derivadas, las ecuaciones (30) y (42) se usan análogamente como en los gases ideales.

ENTROPIA DE MEZCLA PARA GASES IDEALES

La mezcla de gases va acompañada generalmente por un cambio de entropía. Esta entropía de mezcla, ΔS_m, se calcula fácilmente para los gases ideales así: Supongamos que se mezclan n_1 moles de gas a una presión inicial P_1^0 y n_2 de un segundo gas a presión P_2^0, y que las presiones parciales de los dos gases en la mezcla son P_1 y P_2. A temperatura constante, el cambio de entropía que acompaña una variación de presión está dado por el segundo término de la ecuación (52). Utilizando esta expresión, obtenemos para el cambio entrópico que experimenta el primer gas como resultado de la mezcla

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= -n_1 R \ln \frac{P_1}{P_1^0} \\ &= n_1 R \ln \frac{P_1^0}{P_1}\end{aligned} \tag{53a}$$

Análogamente, para el segundo gas

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{P_2^0}{P_2} \tag{53b}$$

y de aquí que la entropía total de mezcla es

$$\begin{aligned}\Delta S_m &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= n_1 R \ln \frac{P_1^0}{P_1} + n_2 R \ln \frac{P_2^0}{P_2}\end{aligned} \tag{54}$$

Pero, según la ley de Dalton de las presiones parciales, $P_1 = N_1 P_t$ y $P_2 = N_2 P_t$ donde N_1 y N_2 son las fracciones molares de los dos gases y P_t es la presión total de la mezcla. Introduciendo estas identidades en la ecuación (54) resulta

$$\Delta S_m = n_1 R \ln \frac{P_1^0}{N_1 P_t} + n_2 R \ln \frac{P_2^0}{N_2 P_t} \tag{55}$$

En el caso especial de que $P_1^0 = P_2^0 = P_t$ la ecuación (55) se reduce a

$$\Delta S_m = -(n_1 R \ln N_1 + n_2 R \ln N_2) \tag{56}$$

La ecuación (56) enseña que ΔS_m es independiente de la temperatura. Además, como N_1 y N_2 son menores que la unidad, entonces para las condiciones específicas ΔS_m es positiva, y de aquí que el proceso de mezcla va acompañada de un aumento de entropía.

CAMBIO DE ENTROPIA EN LAS TRANSFORMACIONES FISICAS

Se producen no sólo por variación de temperatura, presión o volumen de un sistema, sino por transformaciones físicas tales como fusión, vaporización o transformación de una forma cristalina a otra. En tales procesos la variación de entropía es

$$\Delta S = S_2 - S_1 \tag{57}$$

donde S_2 y S_1 es la entropía de las formas final e inicial.

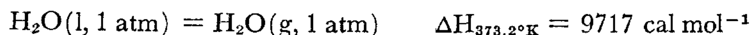
Las transformaciones enumeradas tienen lugar reversiblemente a T y P constantes y van acompañadas con una evolución o absorción de calor de ΔH calorías para una cantidad de sustancia dada. Por eso en tal proceso resulta

$$\Delta S = \frac{q_r}{T} = \frac{\Delta H}{T} \tag{58}$$

es decir, el cambio de entropía está dado por el de calor necesario para efectuar la transición dividida por la temperatura a que se realiza aquélla.

La ecuación (58) es válida únicamente cuando se obtienen condiciones reversibles durante la transformación, es decir, cuando existe equilibrio entre las dos formas.

Como una ilustración del uso de la ecuación (58) consideremos el problema de encontrar la diferencia de entropía para la transición

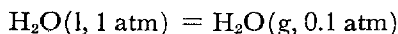


$$H_2O(l, 1\text{ atm}) = H_2O(g, 1\text{ atm}) \qquad \Delta H_{373.2°K} = 9717\text{ cal mol}^{-1}$$

Como a 373.2°K y 1 atm de presión el punto normal de ebullición del agua $H_2O(l)$ está en equilibrio con el $H_2O(g)$, entonces

$$\begin{aligned}\Delta S = S_g - S_l &= \frac{\Delta H}{T}\\ &= \frac{9717}{373.2}\\ &= 26.04\text{ ue mol}^{-1}\end{aligned}$$

Los cambios entrópicos también pueden calcularse para transiciones irreversibles pero no por medio de la ecuación (58). Consideremos primero el proceso



$$H_2O(l, 1\text{ atm}) = H_2O(g, 0.1\text{ atm})$$

a 373.2°K. Como el cambio de entropía no depende de la manera de efectuar la variación, podemos vaporizar primero el agua isotérmica y reversiblemente a vapor a una atmósfera y luego expandirlo isotérmicamente desde 1 a 0.1 atm. La variación entrópica total será entonces:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{\text{vaporización}} + \Delta S_{\text{expansión}}\\ &= \frac{\Delta H}{T} + R\ln\frac{P_1}{P_2}\\ &= \frac{9717}{373.2} + 4.58\log\frac{1}{0.1}\\ &= 30.62\text{ ue mol}^{-1}\end{aligned}$$

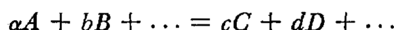
Supongamos de nuevo que se desea calcular la variación de entropía comprendida en un proceso irreversible tal como la conversión de un mol de agua a hielo a − 15°C y 1 atm. A esta presión el agua y el hielo se hallan en equilibrio únicamente a 0°C, y de aquí que la ecuación (58) no proporcionará el cambio de entropía a − 15°C. Sin embargo, si determinamos los cambios entrópicos involucrados en las siguientes etapas:

1. El Calentamiento de un mol de agua desde − 15° a 0°C.
2. La conversión reversible de un mol de agua a uno de hielo a 0°C.
3. El enfriamiento de un mol de hielo desde 0 a − 15°.

entonces la suma de los cambios entrópicos debería ser igual al que tiene lugar en el proceso irreversible $H_2O(l) = H_2O(s)$ a $-15°C$ puesto que el proceso neto es igual en ambos casos.

EL CAMBIO ENTROPICO EN LAS REACCIONES QUIMICAS

El cambio de entropía que acompaña a una reacción química está definido como la diferencia entre la suma de entropías de todos los productos y la suma de la de los reactivos. Para una reacción cualquiera tal como



$$aA + bB + \cdots = cC + dD + \cdots$$

el cambio entrópico está dado por

$$\Delta S = (cS_C + dS_D + \cdots) - (aS_A + bS_B + \cdots) \tag{59}$$

donde S_A, S_B, etc., son las entropías *por mol* de las diversas especies.

Cuando las entropías de las sustancias individuales corresponden a un estado de actividad unidad se denominan *entropías tipo* y se designan por el símbolo S^0. De nuevo en una reacción donde todas las sustancias involucradas se hallan con una actividad unidad ΔS se escribe ΔS^0 y esta última es *el cambio de entropía* tipo de la reacción.

Los cambios entrópicos de las reacciones químicas son evaluadas a temperatura y presión constantes. Para cualquier reacción dada a cierta temperatura y presión la variación de entropía es fija y característica, de igual manera que lo es el cambio de energía interna o entalpía. La forma en que el cambio de entropía de una reacción depende de la temperatura a presión constante se deduce fácilmente desde las ecuaciones (59) y (36b). Si diferenciamos la ecuación (59) respecto a la temperatura a una presión constante, entonces:

$$\left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right]_P = \left[c\left(\frac{\partial S_C}{\partial T}\right)_P + d\left(\frac{\partial S_D}{\partial T}\right)_P + \cdots\right] - \left[a\left(\frac{\partial S_A}{\partial T}\right)_P + b\left(\frac{\partial S_B}{\partial T}\right)_P + \cdots\right]$$

Pero, de acuerdo con la ecuación (36b) $(\partial S/\partial T)_P = C_p/T$. De aquí

$$\left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right]_P = \frac{(cC_{pC} + dC_{pD} + \cdots)}{T} - \frac{(aC_{pA} + bC_{pB} + \cdots)}{T} = \frac{\Delta C_p}{T} \tag{60}$$

ΔC_p es la diferencia entre los valores de los C_p de los productos y reactivos.

Por integración de la ecuación (60) entre los límites T_1 y T_2 resulta

$$\int_{\Delta S_1}^{\Delta S_2} d(\Delta S) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta S_2 - \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT \qquad (61)$$

ΔS_2 es el cambio de entropía a T_2 mientras que ΔS_1 es el cambio de entropía a T_1. La diferencia entre los dos viene dada por la integral de la ecuación (61). Cuando ΔC_p se supone constante en el intervalo de temperatura en cuestión, entonces (61) se hace igual a

$$\Delta S_2 - \Delta S_1 = \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$= \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (62)$$

Sin embargo, si ΔC_p no es constante, entonces la expresión ΔC_p como una función de T debe obtenerse de igual manera que la descrita en el capítulo precedente, y la integración debe efectuarse término a término entre los límites de temperatura establecidos.

El cambio isotérmico de entropía de una reacción se calcula mediante la ecuación (59), o, más comúnmente, a partir de ΔH y ΔF de la reacción. ΔF, el cambio de energía libre, se discutirá en el capítulo siguiente.

Para obtener ΔS con ayuda de la ecuación (59) deben tenerse las entropías de las sustancias individuales a la temperatura en cuestión. Una forma de lograrlo es por medio de *la tercera ley termodinámica.*

TERCERA LEY TERMODINAMICA

Como resultado de las investigaciones de T. W. Richards, Walter Nerst, Max Planck y otros, se estableció otro principio fundamental de termodinámica que trata de la entropía de las sustancias cristalinas puras en el cero absoluto de temperatura. Este principio, llamado tercera ley termodinámica, establece que *la entropía de todos los sólidos cristalinos puros debe considerarse cero en el cero absoluto de temperatura.* Lo anterior es válido con sólidos cristalinos puros porque la evidencia experimental y los argumentos teóricos demuestran que la entropía de las soluciones o líquidos sobreenfriados no es cero a 0°K. Con sólidos cristalinos puros la ley se ha comprobado repetidamente y existe poco lugar a duda sobre su valídez general en este caso.

La importancia de la tercera ley reside en que permite el cálculo de los valores absolutos de entropía de las sustancias puras a partir de los datos térmicos únicamente. La variación de entropía con la temperatura a presión

constante está dada por la ecuación (36b). Además, como la tercera ley establece que para cualquier sustancia cristalina pura $S = 0$ a $T = 0$, entonces la ecuación puede ser integrada entre este límite inferior y otra temperatura cualquiera T para obtener

$$\int_{S=0}^{S=S} dS = \int_{T=0}^{T=T} \frac{C_p dT}{T}$$

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \tag{63a}$$

ó

$$S_T = \int_0^T C_p d \ln T \tag{63b}$$

S_T, conocida como la entropía absoluta del sólido, es una cantidad positiva siempre. Todo lo que es necesario para integrar esta ecuación es un conocimiento de las capacidades caloríficas del sólido desde $T = 0$ a cualquier valor deseado de la T.

EVALUACION DE LAS ENTROPIAS ABSOLUTAS

La integral de la ecuación (63) se evalúa gráficamente al establecer bien C_p contra ln T o C_p/T contra T y determinar el área bajo la curva entre $T = 0$ y una temperatura cualquiera. Esta área es entonces el valor de la integral y por tanto de S_T. En la práctica las capacidades caloríficas se miden usualmente a partir de unos 20°K hasta T y se extrapola desde cerca de los 20°K hasta $T = 0$. Tales extrapolaciones se hacen generalmente utilizando la ley de la tercera potencia de Debye para la capacidad calorífica de los sólidos a temperaturas bajas, es decir,

$$C_p = aT^3 \tag{64}$$

Esta expresión sustituida en (36b) nos da

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$
$$= aT^2 dT$$

y de aquí que por integración entre $T = 0$ y T_1, el límite inferior de los datos de la capacidad de calor, resulta

$$S_{T_1} = \int_0^{T_1} dS = \int_0^{T_1} aT^2 dT$$
$$= \frac{aT_1^3}{3} \tag{65}$$

Puesto que $C_p = aT^3$, entonces el valor de S_{T_1} es igual a un tercio del valor de C_p a la temperatura T_1.

Una gráfica de C_p contra $\log_{10} T$ para el sulfato sódico anhidro se muestra en la figura 5-1. El área bajo la curva entre $T = 14°$ y 298.15°K es 15.488, mientras que la correspondiente entre $T = 0$ a $T = 14°$ es 0.026. De aquí que la entropía absoluta por mol de sulfato sódico a 298.15°K es

$$S^0_{298.15°K} = 2.303(15.488 + 0.026)$$
$$= 35.73 \text{ ue mol}^{-1}$$

Las entropías absolutas de las sustancias que son líquidas o gaseosas a la temperatura ambiente pueden obtenerse con la tercera ley. La entropía total absoluta de cualquier sustancia en un estado particular será la suma de

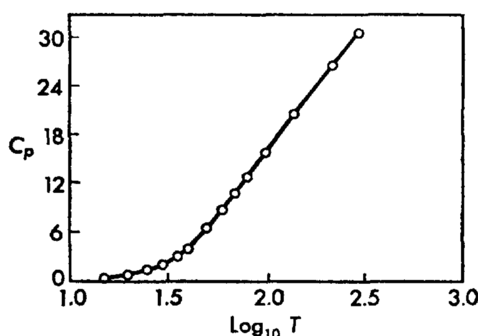
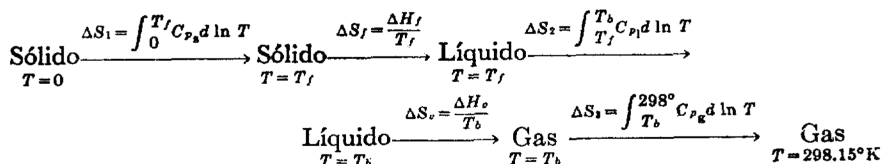


Figura 5–1. Capacidad calorífica del Na_2SO_4 a diversas temperaturas. [Según Pitzer y Coulter, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1310 (1938).]

todos los cambios entrópicos que la sustancia lleva a cabo con el fin de alcanzar dicho estado a partir del sólido cristalino en el cero absoluto. Así, si una sustancia es gas a 1 atm y 25°C, su entropía debe ser la suma de las entropías comprendidas en (a) el calentamiento del sólido cristalino desde $T = 0$ a $T = T_f$, el punto de fusión; (b) la entropía de fusión $\Delta H_f/T_f$; (c) la entropía de calentamiento del líquido desde T_f a T_b, el punto de ebullición normal; (d) la entropía de vaporización $\Delta H_v/T_b$; y (e) la entropía de calentamiento del gas desde T_b a 298°K. Estos cambios y sus correspondientes entropías se muestran en el siguiente esquema



Se sigue, por lo tanto, que la entropía absoluta de una sustancia cualquiera

a una temperatura T puede escribirse así

$$S_T = \int_0^{T_f} C_{p_s} d \ln T + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} C_{p_l} d \ln T + \frac{\Delta H_v}{T_b} + \int_{T_b}^{T} C_{p_g} d \ln T \tag{66}$$

Si una sustancia es sólida a una temperatura T, únicamente se aplica la primera integral con $T_f = T$; cuando es líquida, se usan los tres primeros términos con $T_b = T$ y cuando es gaseosa debe utilizarse la ecuación total.

La ecuación (66) puede complicarse, aún más, si el sólido lleva a cabo una modificación cristalina entre $T = 0$ y $T = T_f$. En este caaso deben agregarse la entropía o entropías de transición a las anteriores de la ecuación (66).

Las etapas correspondientes en el cálculo de la entropía absoluta de una sustancia que es gaseosa a 25°C se ilustran con el ejemplo siguiente: Messerly y Aston [2] han mostrado que a 1 atm de presión el cloruro de metilo es sólido entre 0 y 175.44°K, líquido entre 175.44 y 248.94°K, y gas desde esta última temperatura. Más aún, encontraron que el calor de fusión a 175.44°K valía 1537 cal por mol, y el de vaporización a 248.94°K era de 5147 cal por mol. Los cambios de entropía comprendidos en el calentamiento de la sustancia desde $T = 0$ a $T = 298.15$°K y una actividad igual a la unidad, se presentan resumidos en la tabla 5-1. Hay dos puntos de la tabla

TABLA 5–1. Entropía absoluta del cloruro de metilo a 25°C y actividad unidad

Item	Cambio de entropía (ue/mol)
Sólido: 0-10.00°K, extrapolación de Debye	0.075
10.00–175.44°K gráfico	18.402
Fusión: ΔS_f: $\Delta H_f/T_f = 1537/175.44$	8.760
Líquido: 175.44-248.94°K, método gráfico	6.239
Vaporización: $\Delta S_v = \Delta H_v/T_b = 5147/248.94$	20.677
Entropía real del gas a 248.94°K	54.153
Corrección por imperfección del gas	0.119
Gas ideal a 248.94°K	54.27 ± 0.15
Gas: 248.94–298.15°K, espectroscópico	1.67
S^0 del gas a $a = 1$ y 298.15°K	55.94 ± 0.15

que exigen una aclaración. Primero, la entropía obtenida para el gas real a 248.94°K no corresponde a una actividad unidad. Esta, ($a = 1$) es, como veremos en el capítulo siguiente, equivalente a una presión de 1 atm en un

[2] Messerly y Aston, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 889 (1940).

gas ideal. En consecuencia debe hacerse una corrección a los gases reales para convertirlos a ideales a la misma presión. Esta corrección se hace generalmente utilizando la forma de bajas presiones de la ecuación de Berthelot, y está dada por

$$S_{\text{ideal}} = S_{\text{real}} + \frac{27\, RT_c^3P}{32\, T^3P_c} \tag{67}$$

donde T_c y P_c son respectivamente, la temperatura y presión críticas de la sustancia. Para el cloruro de metilo $T_c = 416.4°K$ y $P_c = 65.7$ atm.

El segundo punto de interés en la tabla es la evaluación de ΔS para el gas entre 248.94 y 298.15°K a partir de los datos espectroscópicos en vez de las mediciones de capacidad calorífica. Este método de obtener cambios entrópicos se discutirá en el capítulo 18.

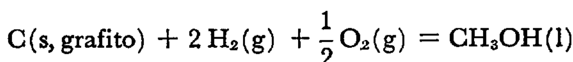
USO DE LAS ENTROPIAS ABSOLUTAS

Las entropías absolutas se calculan usualmente y tabulan a 25°C y una actividad unidad. Los valores de estas cantidades termodinámicas en el estado tipo se encuentran disponibles actualmente para la mayoría de los elementos y muchos compuestos. Algunos de ellos están en la tabla 5-2. Estos valores de S^0 puede usarse como sigue para calcular las variaciones entrópi-

TABLA 5–2. Entropías absolutas tipo de los elementos y compuestos a 25°C (ue por átomo gramo o mol)

Sustancia	S^0	Sustancia	S^0
$H_2(g)$	31.21	$H_2O(l)$	16.72
C (diamante)	0.583	$H_2O(g)$	45.11
C (grafito)	1.36	$CO(g)$	47.30
$N_2(g)$	45.77	$CO_2(g)$	51.06
$O_2(g)$	49.00	$HgCl_2(s)$	34.6
Na(s)	12.2	HgCl(s)	23.5
Mg(s)	7.77	CuI(s)	23.1
S (rómbico)	7.62	AgCl(s)	22.97
S (monoclínico)	7.78	AgI(s)	27.6
$Cl_2(g)$	53.29	$Fe_2O_3(s)$	21.5
Fe(s)	6.49	MgO(s)	6.55
Cu(s)	7.97	NaCl(s)	17.3
$Br_2(g)$	58.64	$C_2H_6(g)$	54.85
Ag(s)	10.21	$CH_3OH(l)$	30.3
$I_2(s)$	27.9	$C_2H_5OH(l)$	38.4
$I_2(g)$	62.29	$C_6H_6(l)$	41.30
Hg(l)	18.5	$C_6H_5OH(l)$	34.0
Hg(g)	41.80	$CH_3COOH(l)$	38.2

cas que acompañan a las reacciones químicas. Supongamos que se busca el cambio de entropía necesario para la reacción



$$C(s, \text{grafito}) + 2\,H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CH_3OH(l)$$

Empleando las entropías molares dadas en la tabla 5-2, obtenemos

$$\begin{aligned}\Delta S^0_{25^\circ C} &= S^0_{CH_3OH} - \left(S^0_C + 2\,S^0_{H_2} + \frac{1}{2}S^0_{O_2}\right)\\ &= 30.3 - 1.36 - 62.42 - 24.50\\ &= -58.0\text{ ue}\end{aligned}$$

De igual manera se calcula ΔS^0 de otras reacciones a 25°C con tal de que se conozcan las entropías absolutas necesarias. Para obtener los cambios entrópicos necesarios a otras temperaturas diferentes de 25°C se necesita únicamente aplicar la ecuación (61). En función de esta ecuación la variación de entropía para cualquier reacción a una temperatura T respecto a ΔS^0 a 298.15°K estará dada por

$$\Delta S^0_T - \Delta S^0_{298.15^\circ K} = \int_{298.15^\circ K}^{T} \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298.15^\circ K} + \int_{298.15^\circ K}^{T} \frac{\Delta C_p dT}{T} \tag{68}$$

La evaluación de la integral se ha discutido ya anteriormente.

REFERENCIAS

Ver las señaladas al final de los capítulos 3 y 4.

PROBLEMAS

1. Cierta cantidad de un gas ideal en un sistema aislado se expande isotérmica y reversiblemente a 400°K desde un volumen V_1 al V_2. Durante la expansión, el gas absorbe 200 cal del depósito que se encuentra en contacto con él. Hallar (a) el cambio de entropía del gas, (b) el cambio entrópico del depósito, y (c) la variación de entropía de todo el sistema.

Respuesta: (a) 0.50 ue; (b) − 0.50 ue; (c) cero.

2. Si el gas del problema 1 se expande desde V_1 a V_2 isotérmicamente pero de manera irreversible a 400°K con una absorción de 100 calorías. ¿Cuál será la variación de entropía (a) del gas, (b) del depósito y (c) de todo el sistema?

3. Supongamos que el gas se expande libremente, en el caso del problema 1, desde V_1 a V_2 a 400°K. ¿Cuáles son los cambios de entropía (a) del gas, (b) del depósito y (c) de todo el sistema?

4. Considerar de nuevo el proceso descrito en los problemas 1 al 3, y hallar:

(a) El trabajo realizado por el gas en estos procesos
(b) Los cambios de ΔH y ΔE para el gas comprendido en estos procesos

(c) La relación cualitativa entre el trabajo realizado por el gas y el cambio de entropía que experimenta el sistema aislado

(d) La relación cualitativa entre el grado de reversibilidad del proceso y el cambio de entropía del sistema aislado.

5. Comenzando con la ecuación (17) de este capítulo, deducir la expresión para el cambio de entropía que acompaña al calentamiento de n moles de gas ideal desde un volumen V_1 a la temperatura T_1 al V_2 a la temperatura T_2.

$$Respuesta: \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_v}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

6. Comenzando con la ecuación (17) de este capítulo, deducir la expresión del cambio de entropía que acompaña al calentamiento de n moles de gas ideal desde una presión P_1 a la temperatura T_1 hasta la presión P_2 a T_2.

7. Comenzando con el hecho de que el volumen de una sustancia es función de T y P, demostrar que $(\partial S/\partial V)_T = \frac{\alpha}{\beta}$, donde α es el coeficiente de expansión térmica y β el factor de compresiblidad de la sustancia. Las definiciones de α y β se dan en el problema 40 del capítulo 1.

8. Demostrar que $(\partial S/\partial P)_T = -\alpha V$.

9. En el caso del $C_6H_6(l)$ $\alpha = 1.24 \times 10^{-3}$ grado^{-1} y $\beta = 9.30 \times 10^{-5}$ atm^{-1} a 20°C y una atmósfera de presión. Suponiendo que α y β sean constantes, hállese el cambio en el volumen molar necesario para producir una variación de entropía de 0.500 ue por mol a 20°C. *Respuesta:* 1.55 cc.

10. La densidad del $C_6H_6(l)$ es 0.8790 g cc^{-1} a 20°C. Suponiendo que α y el volumen molar sean independientes de la presión, hallar el cambio entrópico que acompaña a la compresión de un mol de sustancia desde 1 a 11 atmósferas.

11. Hallar la identidad de las ecuaciones (48) y (52) para un cambio que tiene lugar en un gas ideal.

12. Para cierto gas ideal $C_p = 5/2\ R$ cal mol^{-1} grado^{-1}. Calcular el cambio de entropía que experimentó el gas, 3 moles del cual fueron calentados desde 300 a 600°K a (a) presión constante y (b) a volumen constante.

Respuesta: (a) 10.33 ue; (b) 6.20 ue.

13. Si suponemos que C_p para el $N_2(g)$ es $7/2\ R$ cal mol^{-1} grado^{-1} hallar la variación de entropía que experimentó el gas, 10 g del cual se enfriaron desde 100 a 0°C a (a) presión constante y (b) volumen constante.

14. La capacidad calorífica atómica del Mo sólido está dado por la ecuación

$$C_p = 5.69 + 1.88 \times 10^{-3}\, T - \frac{0.503 \times 10^5}{T^2}$$

Hállese el cambio de entropía que acompaña al calentamiento del peso atómico de Mo desde 0°C a su punto de fusión, 2620°C. *Respuesta:* $\Delta S = 18.6$ ue.

15. Utilizando la ecuación de C_p del $CH_4(g)$ dada en el último capítulo, en la que se expresa la capacidad calorífica como función de la temperatura, calcúlese la variación de entropía que resulta al calentar 2 moles de un gas desde 300 a 600°K a presión constante.

16. Suponiendo que para el $CH_4(g)$ $C_p - C_v = R$, hallar el cambio de entropía que resulta al calentar 2 moles de gas desde 300 a 600°K a volumen constante.

17. Si consideramos que el gas nitrógeno fuese ideal, hallar ΔS en la compresión de 200 g del mismo desde una presión de 1 a 5 atm a 25°C.

Respuesta: $\Delta S = -22.85$ ue.

18. Se permite la expansión de un gas perfecto contenido en un recipiente de 10 litros de capacidad a 27°C de forma que su volumen final sea 20 litros. ¿Qué cantidad de trabajo se efectuó y qué cantidad de calor se absorbió en este proceso? ¿Cuál es la variación de entropía que acompaña al cambio?

19. Calcular el cambio de entropía que experimentan dos moles de gas ideal al calentarse desde 100 litros a 50°C hasta un volumen de 150 litros a 150°C. Para el gas $C_v = 7.88$ calorías mol^{-1} grado^{-1}.

Respuesta: $\Delta S = 5.88$ ue.

20. ¿Cuál es la diferencia de entropía entre un mol de N_2 en condiciones tipo y un mol de N_2 a 200°C cuando el volumen molar es de 50 litros? Suponer que C_p es $7/2\ R$ y que el N_2 se comporta idealmente.

21. Calcular el cambio de entropía que experimentan dos moles de un gas ideal al calentarse desde una presión inicial de 5 atm a una final de 10 atm, con la variación de temperatura de 50°C a 100°C. En este gas, $C_p = 9.88$ calorías mol^{-1} grado^{-1}.

Respuesta: $\Delta S = 0.08$ ue.

22. Para cierto gas $C_p = 12.0$ cal mol^{-1} grado^{-1}. ¿Cuál será el cambio entrópico de 10 moles de gas cuando éste se expande desde un volumen de 200 litros y 3 atmósferas a otro de 400 litros y 1 atmósfera?

23. Para el $CHCl_3(g)$ $C_p = 7.05 + 35.60 \times 10^{-3}\ T - 216.9 \times 10^{-7}\ T^2$ cal mol^{-1} grado^{-1}. Si suponemos que el gas es ideal, calcular la variación de entropía comprendida al calentar 2 moles de gas desde un volumen de 100 litros a 500°K a otro de 70 litros a 700°K.

24. Una máquina térmica opera en un ciclo reversible que consta de las etapas siguientes:

(a) Una compresión adiabática desde un volumen V_1 a T_1 a otro V_2 a T_2.

(b) Calentamiento a V_2 constante desde una temperatura de T_2 a T_3.

(c) Expansión adiabática desde un volumen V_2 a la temperatura T_3 al volumen V_1 y la temperatura T_4.

(d) Enfriamiento a V_1 constante desde la temperatura T_4 a la T_1.

Si tomamos *n* moles de sustancia de trabajo que consideraremos como un gas ideal para el cual C_v es constante, demostrar que en un ciclo completo $\Delta S = 0$.

25. Tres moles de $N_2(g)$ originalmente a la presión de una atmósfera se mezclan isotérmicamente con 5 de $H_2(g)$, también a igual presión con lo cual la presión total resultante permanece sin alteración. Si suponemos que los gases son ideales, calcular (a) la entropía total de mezcla, y (b) la entropía de mezcla por mol de gas.

Respuesta: (a) 10.52 ue.

26. Repetir el problema anterior sobre la base de que la presión total de la mezcla es 10 atm.

27. Un mol de gas ideal a 0°C y 1 atm de presión, se mezcla adiabáticamente con otro mol del mismo gas, a 100°C y 1 atm y la mezcla conserva esa misma presión. Si C_v del gas es $5/2\ R$ cal mol^{-1} grado^{-1}, ¿cuál es el valor de ΔS para el proceso?

Respuesta: $\Delta S = 2.87$ ue.

28. Un mol de gas ideal, originalmente a un volumen de 8.21 litros y 1,000°K, se deja expandir adiabáticamente hasta un volumen final de 16.42 litros. El valor de C_v en este gas es de $3/2\ R$ cal mol^{-1} grado^{-1}. Calcular los valores de ΔS en este proceso cuando:

(a) La expansión es reversible.

(*b*) La expansión tiene lugar contra una presión constante de 3 atm.
(*c*) El cambio de volumen comprende una expansión libre.

29. Derivar la expresión de la variación de entropía que experimentan n moles de gas del tipo de van der Waals al expandir desde el volumen V_1 al V_2 a la temperatura T.

30. En la transformación reversible AgI (α) $\rightarrow$ AgI(β) a 1 atm y 146.5° C, el calor de transición es 1,530 cal/mol. ¿Cuál es el cambio de entropía involucrado en la transformación de dos moles de las forma β a la forma α?

Respuesta: $\Delta S_t = -7.29$ ue.

31. En el punto triple del agua, están en equilibrio el hielo, el agua líquida y su vapor bajo una presión de 4.58 mm de Hg y una temperatura de 0.01°C. En esta temperatura el calor de fusión del hielo es 1,436 cal/mol y el calor de vaporización es 10,767 cal/mol. Partiendo de estos datos hallar:

(*a*) El calor de sublimación del hielo.
(*b*) Las entropías de fusión, vaporización y sublimación por mol de sustancia.

32. Se añade un gramo de hielo a 0°C a 10 de agua en su punto de ebullición. ¿Cuál será la temperatura final, y la variación de entropía que acompaña al proceso? Suponer que el calor de fusión del H_2O es 80 cal/g y el calor específico 1 cal/g grado.

Respuesta: $t = 83.6$°C; $\Delta S = 0.11$ ue.

33. ¿Cuál es la variación de entropía en la transformación de 1 g de hielo a 0°C y una presión de una atm a la fase de vapor a 150°C y 0.1 atm de presión? Suponer que los calores específicos del agua gaseosa y líquida son 0.45 y 1.0 cal/g grado.

34. Las capacidades caloríficas de las formas sólida y líquida de un compuesto A son 18.3 y 25.2 cal mol^{-1} grado^{-1}. El compuesto funde bajo una presión de una atmósfera a la temperatura de 160°C con un calor de fusión de 2460 calorías/mol. ¿Cuál será el cambio de entropía del proceso A(l) $\rightarrow$ A(s) a 150°?

35. Eastman y McGavock [*J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 145 (1937)] reportan las capacidades caloríficas atómicas del S rómbico en el intervalo de temperaturas comprendido entre 15°K y 360°K. A partir de los datos de la tabla II de este artículo determinar gráficamente la entropía por mol del S rómbico a 298.2°K.

36. Kemp y Egan [*J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1521 (1938)] encontraron que para el propano a la presión atmosférica $\Delta H_f = 842.2$ cal/mol en el punto de fusión que es de 85.45°K, y $\Delta H_v = 4487$ cal/mol en el punto de ebullición, 231.04°K. Además encuentran que al calentar el sólido desde 0°K hasta 85.45°K $\Delta S = 9.92$ ue, y al calentar el líquido de 85.45°K hasta el punto de ebullición $\Delta S = 21.06$ ue. Para el propano $T_c = 368.8$°K y $P_c = 43$ atm. Con estos datos hallar la entropía tipo del propano en estado de gas, a 231.04°K.

Respuesta: $\Delta S^0 = 60.42$ ue.

37. Con los datos de la tabla 5-1 hallar los cambios de entropía tipo que acompañan a las reacciones siguientes a 25°C:

(a) $CO(g) + 2\,H_2(g) = CH_3OH(l)$
(b) $2\,HgCl(s) = 2\,Hg(l) + Cl_2(g)$
(c) $MgO(s) + H_2(g) = H_2O(l) + Mg(s)$.

38. Para cierta reacción $\Delta S^0_{298.2°K} = -59.20$ ue, y

$$\Delta C_p = -7.58 + 17.42 \times 10^{-3}\,T - \frac{3.985 \times 10^5}{T^2}$$

Hallar con estos datos el valor de ΔS^0 de la reacción a 400°K.

6

LA ENERGIA LIBRE Y EL EQUILIBRIO

Todos los cambios de la naturaleza se deben a la tendencia de los sistemas por alcanzar una condición de máxima estabilidad, esto es, el equilibrio. En este momento desaparece la propensión a otro cambio posterior y decimos que el sistema es estable. Conforme nos alejamos de la condición de estabilidad, la tendencia hacia el equilibrio, es tanto mayor cuanto lo es la separación del sistema de dicho estado. Además, se efectúa un trabajo cuando existe aparejada una oposición al logro del equilibrio y en esta última condición ningún sistema puede realizar un trabajo, pero sí lo hay cuando dicho sistema se aproxima al equilibrio. La cantidad de trabajo útil recuperable, depende tanto de la naturaleza como de la forma en que el sistema realiza el cambio. Sin embargo, para cada proceso particular hay una cantidad máxima de trabajo que el sistema puede llevar a cabo, y éste se toma como una medida de la tendencia del sistema en cuestión a realizar el cambio.

Para que el trabajo asociado a estas variaciones sea máximo es necesario que se efectúen reversiblemente; si no es así, la cantidad de trabajo producido es siempre menor que la máxima alcanzable, y la diferencia entre ambas se transforma en calor. Sin embargo, la fuerza impulsora detrás de la variación es la diferencia entre los trabajos máximos de los estados inicial y final, puesto que representa la mayor energía posible que *tiende* a aparecer en forma utilizable, como resultado del proceso. Si dicha energía aparece o no, depende sólo de la manera en que se conduce el proceso, y de ninguna forma afecta la conclusión de que el trabajo máximo que un proceso *puede*

realizar, si se lleva a cabo adecuadamente, es la medida de la tendencia impulsora subyacente en el proceso.

LA ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ

Aunque es posible emplear la entropía, como una medida de la tendencia de un sistema para llevar a cabo un cambio, en las condiciones más habituales, su uso no es tan conveniente, como el de las funciones de energía libre A y F. La primera de ellas, conocida como *energía libre de Helmholtz de un sistema* es:

$$A = E - TS \tag{1}$$

donde E y S son respectivamente, la energía interna y la entropía de un sistema. Puesto que E, T y S, son funciones de estado, A también lo es. En consecuencia, cuando el sistema experimenta una modificación, la variación de A es

$$\begin{aligned} \Delta A &= A_2 - A_1 \\ &= (E_2 - T_2S_2) - (E_1 - T_1S_1) && \textbf{(2a)} \\ &= (E_2 - E_1) - (T_2S_2 - T_1S_1) \\ &= \Delta E - (T_2S_2 - T_1S_1) && \textbf{(2b)} \end{aligned}$$

La ecuación (2) nos da la definición más general de ΔA. En condiciones isotérmicas cuando $T_2 = T_1 = T$, tenemos

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S \tag{3}$$

La ecuación (3) nos permite una interpretación física de ΔA, y como en estas condiciones $T\Delta S = q_r$, resulta

$$\begin{aligned} \Delta A &= \Delta E - q_r \\ &= -(q_r - \Delta E) \\ &= -w_m && \textbf{(4)} \end{aligned}$$

De aquí que, a temperatura constante, el trabajo máximo hecho por un sistema se realiza a expensas de un decremento en la energía libre de Helmholtz. Esta es la razón por la cual se designa a A como contenido de trabajo máximo de un sistema.

Para una sustancia pura A se expresa más adecuadamente en función de T y V como variables independientes. Así tenemos

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV \tag{5}$$

Si, ahora, diferenciamos totalmente la ecuación (1), resulta

$$dA = dE - SdT - TdS \qquad \textbf{(6a)}$$
$$= dE - SdT - dq_r \qquad \textbf{(6b)}$$

puesto que $TdS = dq_r$. Pero $dq_r = dE + PdV$, de aquí se deduce

$$dA = dE - SdT - dE - PdV$$
$$= - SdT - PdV \qquad \textbf{(7)}$$

Al comparar las ecuaciones (5) y (7) vemos

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \textbf{(8)}$$

y

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \qquad \textbf{(9)}$$

Otra ecuación de la variación de A respecto a T se obtiene como sigue: La diferenciación de A/T con relación a T manteniendo a V constante nos da:

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right]_V = \frac{T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V - A}{T^2}$$
$$= -\frac{(A + TS)}{T^2}$$

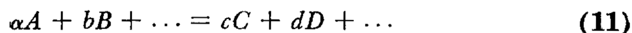
Pero $A + TS = E$. De manera que

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right]_V = -\frac{E}{T^2} \qquad \textbf{(10)}$$

La ecuación (7) enseña la dependencia de A con la temperatura y el volumen, para una sustancia pura, y los efectos particulares de aquellas variables están dados por las ecuaciones (8) o (10) en el caso de T, y por la ecuación (9) para V. A cualquier temperatura constante, la relación entre ΔA y los cambios correspondientes en E y S están dados por la ecuación (3).

ΔA EN LAS REACCIONES

En una reacción cualquiera como



$$\alpha A + bB + \cdots = cC + dD + \cdots \qquad \textbf{(11)}$$

ΔA está dada por la suma de los distintos valores de A de los productos menos una suma análoga correspondiente a los reactivos, es decir,

$$\Delta A = (cA_C + dA_D + \cdots) - (\alpha A_A + bA_B + \cdots) \qquad \textbf{(12)}$$

donde A_A, A_B, etc., son las energías libres de Helmholtz de varias especies *por mol* de sustancia. En tal reacción, a cualquier temperatura T, la relación entre ΔA, ΔE y ΔS, se obtiene al sustituir para cada A en la ecuación (12) su valor obtenido en (1). Al hacerlo y sumar los valores de E y S de los productos y de los reactivos, se obtiene una ecuación idéntica en forma con la ecuación (3), es decir,

$$\begin{aligned}\Delta A &= (E_p - E_r) - T(S_p - S_r)\\ &= \Delta E - T\Delta S\end{aligned} \qquad \textbf{(13)}$$

donde los subíndices p y r se refieren a los productos y reactivos. La ecuación (13) nos permite calcular ΔA, ΔE, o ΔS cuando de éstas se conocen dos cantidades cualesquiera.

La variación de ΔA con la temperatura, a volumen constante se deduce fácilmente a partir de la ecuación (12).

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right]_V &= \left[c\left(\frac{\partial A_C}{\partial T}\right)_V + d\left(\frac{\partial A_D}{\partial T}\right)_V + \cdots\right]\\ &\qquad - \left[a\left(\frac{\partial A_A}{\partial T}\right)_V + b\left(\frac{\partial A_B}{\partial T}\right)_V + \cdots\right]\\ &= [-cS_C - dS_D - \cdots] - [-aS_A - bS_B - \cdots]\\ &= -\Delta S\end{aligned} \qquad (14)$$

Si sustituimos la ecuación (14) en la (13) obtendremos

$$\Delta A = \Delta E + T\left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right]_V \qquad (15)$$

Otra expresión, de la variación de ΔA respecto a T se obtiene al dividir la ecuación (12) por esta última variable y diferenciar el resultado respecto a la misma, manteniendo a V constante. La introducción de la ecuación (10) para las derivadas individuales nos da:

$$\left[\frac{\partial(\Delta A/T)}{\partial T}\right]_V = -\frac{\Delta E}{T^2} \qquad \textbf{(16)}$$

LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS

El trabajo máximo que un proceso puede proporcionar, no es necesariamente igual a la cantidad de energía disponible para realizar un trabajo útil, aunque el proceso se efectúe reversiblemente. De la cantidad total de trabajo disponible, una parte se emplea en realizar uno de presión-volumen, bien sea debido a una contracción o expansión del sistema durante el proceso. Cuando éste tiene lugar reversiblemente a presión y temperatura constante y comprenden un cambio de volumen desde V_1 a V_2, el trabajo realizado contra la atmósfera es $P(V_2 - V_1) = P\Delta V$ y como se efectúa a expensas del máximo proporcionado por el proceso, la cantidad neta de ener-

gía disponible, para efectuar otro trabajo distinto al de variación de volumen contra la presión atmosférica de confinamiento, debe ser

$$\text{Energía neta disponible en } T \text{ y } P = w_m - P\Delta V \qquad \textbf{(17)}$$

Para obtener con mayor precisión el máximo de energía disponible en un proceso, definimos otra función de estado F, denominada *energía libre de Gibbs,* mediante la relación

$$F = H - TS \qquad \textbf{(18)}$$

El cambio de F entre dos estados del sistema será por tanto

$$\begin{aligned} \Delta F &= F_2 - F_1 \\ &= (H_2 - T_2S_2) - (H_1 - T_1S_1) \\ &= (H_2 - H_1) - (T_2S_2 - T_1S_1) \\ &= \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1) \end{aligned} \qquad \textbf{(19)}$$

y cuando la temperatura es constante

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \qquad \textbf{(20)}$$

Otro camino diferente de definir F, es mediante la relación

$$F = A + PV \qquad \textbf{(21)}$$

donde A es la energía libre de Helmholtz, y P y V son la presión y volumen del sistema. De la ecuación (21), se deduce que ΔF vale

$$\Delta F = \Delta A + P_2V_2 - P_1V_1 \qquad \textbf{(22)}$$

que, a presión constante se transforma en

$$\Delta F = \Delta A + P\Delta V \qquad \textbf{(23)}$$

La equivalencia de las dos definiciones se demuestra al insertar la ecuación (2b) de ΔA en la (22). Así obtendremos

$$\begin{aligned} \Delta F &= (\Delta E + P_2V_2 - P_1V_1) - (T_2S_2 - T_1S_1) \\ &= \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1) \end{aligned}$$

Esta última expresión es idéntica con la ecuación (19).

El significado físico de ΔF a T y P constantes se obtiene así: A temperatura constante $T\Delta S = q_r$. De nuevo, cuando la presión es también constante, $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$. Al colocar estas cantidades en la ecuación (20) resulta:

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta E + P\Delta V - q_r \\ &= -(q_r - \Delta E - P\Delta V) \end{aligned}$$

Pero, según la primera ley de termodinámica $q_r - \Delta E = w_m$, y, por esa razón

$$\Delta F = -(w_m - P\Delta V) \qquad \textbf{(24)}$$

Al comparar las ecuaciones (24) y (17) vemos que, a T y P constantes, $-\Delta F$ representa el máximo de energía neta disponible para realizar un trabajo útil, es decir, la energía neta disponible bajo las condiciones especificadas, que resulta al *decrecer* el contenido de energía libre del sistema, cuando éste pasa de un estado inicial a otro final.

Es costumbre designar a la energía libre de Gibbs, simplemente como a la energía libre, y en lo sucesivo seguiremos esta convención, señalando si se trata de la de Helmholtz o Gibbs, cuando por razones de claridad sea necesario.

Análogamente, que H, F se expresa muy adecuadamente en función de T y P como variables independientes. Si lo hacemos así resulta:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T dP \tag{25}$$

La diferenciación total de la ecuación (18) nos da:

$$dF = dH - TdS - SdT \tag{26}$$

Pero, $TdS = dE + PdV$. Además, de $H = E + PV$ obtenemos $dH = dE + PdV + VdP$. Al reemplazar estas identidades en la ecuación (26), se obtiene

$$\begin{aligned} dF &= dE + PdV + VdP - dE - PdV - SdT \\ &= -SdT + VdP \end{aligned} \tag{27}$$

La comparación de las ecuaciones (25) y (27) nos muestra que

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = -S \tag{28}$$

y

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = V \tag{29}$$

Otra expresión de dependencia entre F y T, se obtiene al diferenciar F/T con relación a T, si P es constante:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right]_P &= \frac{T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P - F}{T^2} \\ &= -\frac{(F + TS)}{T^2} \end{aligned}$$

Pero, $F + TS = H$. Por lo tanto

$$\left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \tag{30}$$

ΔF EN LAS REACCIONES

En una reacción cualquiera $\Delta F = F_p - F_r$, donde F_p es la suma total de las energías libres de todos los productos y F_r es la correspondiente a los reactivos. Al colocar la ecuación (18), que nos proporciona el valor de la energía libre de cada especie, resulta que a una temperatura cualquiera T

$$\begin{aligned} \Delta F &= (H_p - TS_p) - (H_r - TS_r) \\ &= (H_p - H_r) - T(S_p - S_r) \\ &= \Delta H - T\Delta S \end{aligned} \tag{31}$$

donde ΔH y ΔS son respectivamente la variación de la entalpía y entropía de la reacción.

En general se expresa la variación de energía libre como función de T y P, es decir:

$$d(\Delta F) = \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_P dT + \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial P}\right]_T dP \tag{32}$$

La primera de estas derivadas puede obtenerse al diferenciar la ecuación (31) respecto a T cuando P es constante, es decir:

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_P = \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P - T\left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right]_P - \Delta S$$

Pero la primera derivada del lado derecho es ΔC_p, y la segunda vale $\Delta C_p/T$. En consecuencia

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_P &= \Delta C_p - \frac{T\Delta C_p}{T} - \Delta S \\ &= -\Delta S \end{aligned} \tag{33}$$

A su vez, la segunda derivada en la ecuación (32) se obtiene de la definición de ΔF, así:

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial P}\right]_T = \left(\frac{\partial F_P}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial F_r}{\partial P}\right)_T$$

Sin embargo, mediante la ecuación (29) resulta $(\partial F_p/\partial P)_T = V_p$ y $(\partial F_r/\partial P)_T = V_r$. En consecuencia:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial P}\right]_T &= V_p - V_r \\ &= \Delta V \end{aligned} \tag{34}$$

donde ΔV es el cambio de volumen en la reacción. Al colocar las ecuaciones (33) y (34) en la (32), tenemos:

$$d(\Delta F) = -\Delta S dT + \Delta V dP \tag{35}$$

En la ecuación (35), el primer término del lado derecho nos da el efecto de la temperatura sobre ΔF cuando la presión es constante, mientras que el

segundo muestra el efecto del cambio de la presión a temperatura constante. Si ahora sustituimos la ecuación (33) que nos da ΔS, en la (31), se obtiene la *ecuación de Gibbs-Helmholtz*

$$\Delta F = \Delta H + T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_P \tag{36}$$

Otra relación más conveniente para la dependencia entre F y T, se obtiene al diferenciar $\Delta F/T$ respecto a la temperatura, manteniendo constante la presión

$$\left[\frac{\partial(\Delta F/T)}{\partial T}\right]_P = \frac{T[\partial(\Delta F)/\partial T]_P - \Delta F}{T^2}$$

Pero según la ecuación (36)

$$T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_P = \Delta F - \Delta H$$

Por lo tanto

$$\left[\frac{\partial(\Delta F/T)}{\partial T}\right]_P = \frac{\Delta F - \Delta H - \Delta F}{T^2}$$

$$= -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{37}$$

PROPIEDADES Y SIGNIFICADO DE ΔF

El cambio de energía libre en un proceso cualquiera, como es una función de los estados inicial y final del sistema únicamente, es una cantidad definida a una temperatura y presión cualquiera dadas, y varía con el cambio de estas dos variables. Como en el caso del contenido de calor y la energía los valores absolutos de las energías libres de las sustancias se desconocen, y de aquí que tratemos únicamente con diferencias. Los cambios de energía libre de un proceso se expresan en ecuaciones análogas a las termoquímicas y de manera análoga se suman y restan. Así, por ejemplo, las variaciones dadas a continuación son



$$SO_2(g) + Cl_2(g) = SO_2Cl_2(g) \qquad \Delta F_{298°K} = -2{,}270 \text{ cal} \tag{38a}$$



$$S(\text{rómb.}) + O_2(g) + Cl_2(g) = SO_2Cl_2(g) \qquad \Delta F_{298°K} = -74{,}060 \text{ cal} \tag{38b}$$

Cuando se resta de la ecuación (38b) la ecuación (38a) hallamos que:



$$S(\text{rómb.}) + O_2(g) = SO_2(g) \qquad \Delta F_{298°K} = -71{,}790 \text{ cal} \tag{38c}$$

En consecuencia la formación del dióxido de azufre a partir del azufre rómbico y del oxígeno gaseoso procede con un decrecimiento de energía libre de 71,790 calorías es decir, el contenido de energía libre del ($S + O_2$) es mayor que el del SO_2 en esta última cantidad.

El signo del cambio de energía libre de un proceso es muy importante. Cuando la tendencia impulsora de una reacción va de izquierda a

derecha se emite energía en la reacción, y el signo de ΔF es negativo. Un signo menos denota, por esa razón que la reacción procede espontáneamente. Cuando la tendencia es de derecha a izquierda, sin embargo, un trabajo neto equivalente a ΔF tiene que ser absorbido a fin de que la reacción proceda en la dirección indicada y entonces ΔF es positivo. Este signo significa que la reacción en la dirección dada no es espontánea. Finalmente, cuando el sistema está en equilibrio no hay ninguna tendencia en cualquiera de las direcciones anteriores; no puede realizarse por el sistema ningún trabajo, y de aquí que ΔF es igual a cero. Estas tres condiciones posibles del cambio de energía libre en un proceso *a presión y temperatura constantes* se resumen así:



$$A + B \rightarrow C + D \qquad \Delta F = - \qquad \text{(espontáneo)} \qquad \textbf{(39a)}$$



$$A + B \leftarrow C + D \qquad \Delta F = + \qquad \text{(no espontáneo)} \qquad \textbf{(39b)}$$



$$A + B \rightleftharpoons C + D \qquad \Delta F = 0 \qquad \text{(equilibrio)} \qquad \textbf{(39c)}$$

Las flechas indican las direcciones que tienen las reacciones a seguir de una manera espontánea para el signo dado del cambio de energía libre.

Un signo negativo no indica forzosamente que se verificará un proceso, sino simplemente que el mismo puede tener lugar en condiciones apropiadas. Así, el oxígeno e hidrógeno coexisten indefinidamente a la temperatura ambiente sin combinación, aunque ΔF de la reacción a 25°C sea $-$ 56,690 calorías por mol de agua. Cuando un catalizador como el asbesto platinizado se introduce, la reacción procede con violencia explosiva. Incluso con un catalizador resultaría imposible que la reacción se verificase si potencialmente no existiera posibilidad de realización. Es el signo del cambio de energía el que determina la potencialidad de una reacción, y es la magnitud del cambio de energía libre el que nos dice cuan grande es tal potencialidad.

El significado físico de la ecuación (31) o (36) se ilustra con un ejemplo. Consideremos la reacción:



$$\mathrm{Zn(s)} + \mathrm{CuSO_4}\ \text{(solución)} = \mathrm{ZnSO_4}\ \text{(solución)} + \mathrm{Cu(s)}$$

Cuando ésta tiene lugar en vaso abierto por adición de zinc, a una solución de sulfato de cobre, se obtiene un calor de reacción, ΔH. Si por otra parte, la misma reacción se lleva a cabo reversiblemente permitiendo que el proceso proceda en una celda electroquímica y obligando que el voltaje establecido realice un trabajo contra otro infinitesimalmente menor que el de la celda, entonces en lugar de todo el calor se obtendrá un trabajo equivalente a ΔF. La diferencia entre el trabajo así obtenido y la cantidad de calor que debiera haberse liberado de llevarse a cabo la reacción en forma totalmente irreversible como en un vaso abierto, está dada por la ecuación de Gibbs-Helmholtz, y es igual tanto a $- T\Delta S$ o $T[\partial(\Delta F)/\partial T]_P$.

El término $-T\Delta S = T[\partial(\Delta F)/\partial T]_P$. representa el intercambio de calor entre el sistema y sus alrededores cuando el proceso se conduce *isotérmica y reversiblemente*

$$-T\Delta S = -T\frac{q_r}{T} = -q_r$$

y de aquí:

$$\Delta H - \Delta F = q_r \quad \textbf{(40)}$$

Cuando ΔH es mayor que ΔF, q_r es positivo y la energía es absorbida como calor de los alrededores. Por otra parte, cuando ΔF es mayor que ΔH, q_r es negativa y hay desprendimiento de calor a los alrededores. Finalmente, en el caso especial que ΔH sea igual a ΔF el calor no es absorbido ni desprendido por el sistema, y no hay variación de entropía.

CALCULO DE LOS CAMBIOS DE ENERGIA LIBRE

Ni la ecuación (30) ni la (28) permiten en sí, un cálculo fácil del cambio de energía libre que acompaña a la variación de temperatura con la presión constante. En el primer caso, los valores requeridos de H de una sustancia se desconocen, mientras que en el segundo caso los valores absolutos de S como función de T no se encuentran generalmente disponibles. Sin embargo, los cálculos de la variación de F con la presión a temperatura constante se realizan fácilmente. De la ecuación (29) el cambio de energía libre que tiene lugar en una variación en la presión total que existe sobre una sustancia, desde P_1 a P_2 con una temperatura constante T, se deduce que es

$$\int_{F_1}^{F_2} dF = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

$$\Delta F = F_2 - F_1 = \int_{P_1}^{P_2} VdP \quad \textbf{(41)}$$

Para evaluar la integral entre los límites dados, debemos expresar V como una función de P. Como para n moles de un gas ideal V es igual a nRT/P obtenemos

$$\begin{aligned}\Delta F &= \int_{P_1}^{P_2} VdP \\ &= \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRTdP}{P} \\ &= nRT \ln \frac{P_2}{P_1}\end{aligned} \quad \textbf{(42)}$$

En los gases reales tanto V como dP obtenidos a partir de ecuaciones de estado válidas, deben substituirse en la ecuación (41), y la integración se realiza entonces bien analítica o gráficamente.

Como los sólidos y los líquidos son sólo compresibles ligeramente, su

volumen se considera esencialmente constante, en un intervalo amplio de presiones. Entonces la ecuación (41) se integra simplemente así:

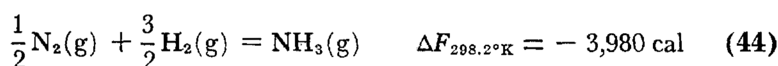
$$\Delta F = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$
$$= V(P_2 - P_1) \qquad (43)$$

donde ΔF es la variación de energía libre del sólido o líquido debida al cambio de presión desde P_1 a P_2. Tales variaciones de energía libre con la presión, son usualmente pequeñas comparadas con los cambios de energía libre en gases y pueden frecuentemente descartarse; es decir las energías libres de los sólidos y líquidos puros son prácticamente constantes en un intervalo amplio de presiones para cualquier temperatura dada.

La ecuación (37) da la variación de ΔF de una reacción con la temperatura a una presión constante en función de ΔH del proceso y se utiliza para calcular ΔF a cierta temperatura desde otra diferente.

Para hacer esto debemos conocer a ΔH como función de la temperatura, deducida por el método descrito en el capítulo 4, así como también un valor de ΔF a una temperatura conocida. Con tal información a la mano, es posible integrar la ecuación (37) en la forma que se ilustra a continuación.

EJEMPLO: Supongamos que se busca ΔF a 1,000°K de la reacción



$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) = NH_3(g) \qquad \Delta F_{298.2°K} = -3{,}980 \text{ cal} \qquad (44)$$

En este caso como se señaló en la página 165, ΔH está dada por

$$\Delta H = -9{,}190 - 7.12\,T + 3.182 \times 10^{-3}\,T^2 - 2.64 \times 10^{-7}\,T^3$$

Al sustituir este valor de ΔH en la ecuación (37), obtenemos:

$$\left[\frac{\partial(\Delta F/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} = \frac{9190}{T^2} + \frac{7.12}{T} - 3.182 \times 10^{-3} + 2.64 \times 10^{-7}\,T$$

Al integrar esta expresión resulta

$$\frac{\Delta F}{T} = -\frac{9190}{T} + 7.12 \ln T - 3.182 \times 10^{-3}\,T + 1.32 \times 10^{-7}\,T^2 + I$$

donde I es una constante de integración. De aquí:

$$\Delta F = -9190 + 7.12\,T \ln T - 3.182 \times 10^{-3}\,T^2 + 1.32 \times 10^{-7}\,T^3 + IT$$

Al colocar ahora el valor de $\Delta F = -3{,}980$ cal a $T = 298.2$°K de la ecuación (44) y despejar I hallamos que

$$-3{,}980 = -9{,}190 + 7.12(298.2) \ln (298.2) - 3.182 \times 10^{-3}(298.2)^2 + 1.32 \times 10^{-7}(298.2)^3 + I(298.2)$$

$$I = -21.61$$

En consecuencia ΔF queda expresada como una función de la temperatura así

$$\Delta F = -9190 + 7.12\,T \ln T - 3.182 \times 10^{-3}\,T^2 + 1.32 \times 10^{-7}\,T^3 - 21.61\,T \qquad \textbf{(45)}$$

y de aquí ΔF a $T = 1000°K$ es

$$\begin{aligned}\Delta F &= -9{,}190 + 7.12(1000)\ln(1000) - 3.182 \times 10^{-3}(1000)^2 + 1.32 \times 10^{-7}(1000)^3 - 21.61(1000)\\ &= +15{,}340 \text{ cal}\end{aligned}$$

Vemos por lo tanto, que, aunque la formación del amoníaco debe proceder espontáneamente a 298.2°K, pues corresponde a un valor negativo de ΔF, el mismo proceso a 1000°K no será espontáneo.

El método descrito para calcular ΔF a una temperatura a partir de otra, es termodinámicamente exacto y condicionado sólo a la seguridad de los datos empleados. Como en el caso de los calores de reacción, debe tenerse cuidado de hacer cálculos dentro del intervalo para el cual se han determinado los datos térmicos. Sólo con datos precisos, y con el cuidado debido de los límites de validez, es posible tener gran confianza en los resultados de tales cálculos.

Las ecuaciones de ΔF tales como la (45) son útiles no sólo para calcular el cambio de energía libre a cierta temperatura T, sino también para evaluar ΔS y ΔH. ΔS se obtiene fácilmente por diferenciación respecto a la temperatura a presión constante de la expresión ΔF, de conformidad con la ecuación (33). A su vez, es posible obtener ΔH bien sea por diferenciación de $\Delta F/T$ con respecto a T utilizando la ecuación (37), o al evaluar primero a ΔF y ΔS y usar después la ecuación (31).

EJEMPLO: Supongamos que se desea calcular los valores de ΔS y ΔH a 1000°K para la síntesis del amoníaco, por medio de la ecuación (44). Para obtener ΔS diferenciamos primero la ecuación (45) respecto a T. Entonces

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_P = -\Delta S = 7.12 + 7.12 \ln T - 6.364 \times 10^{-3}\,T + 3.96 \times 10^{-7}\,T^2 - 21.61$$

$$\Delta S = 14.49 - 7.12 \ln T + 6.364 \times 10^{-3}\,T - 3.96 \times 10^{-7}\,T^2$$

Al sustituir $T = 1000°K$ encontramos que $\Delta S_{1000°K} = -28.74$ ue. Como tenemos ahora ΔF y ΔS a 1000°K, la ecuación (31) nos da para ΔH

$$\begin{aligned}\Delta H &= T\Delta S + \Delta F\\ &= (1000)(-28.74) + 15{,}340\\ &= -13{,}400 \text{ cal a } 1000°K\end{aligned}$$

Este resultado es idéntico con aquél encontrado para el calor de esta reacción a 1000°K en el capítulo 4.

LOS CONCEPTOS DE FUGACIDAD Y ACTIVIDAD

Cuando se aplica la ecuación (42) a los gases reales, en particular a elevadas presiones, se encuentra que el cambio de energía libre, no está reproducido por esta simple relación. La dificultad reside en que en los casos no ideales V no viene dada por la relación nRT/P, sino por otra expresión más complicada, que es preciso conocer antes de que podamos integrar la ecuación (41). Como esta dependencia del volumen, es con frecuencia muy particular, el valor de ΔF vendrá dado por una ecuación de diferente forma en cada caso, y la simplicidad y generalidad de la ecuación (42) desaparecerá.

G. N. Lewis mostró primero, cómo trabajar con sistemas no ideales, desechando las ecuaciones simples de energía libre, deducidas para los sistemas ideales. Para lograrlo introduce dos cantidades termodinámicas nuevas, la *fugacidad* y la *actividad.*

Para comprenderlas bien, consideremos primero un sistema compuesto de agua y su vapor. A temperatura constante, hay una presión definida de vapor de agua sobre el líquido, que proviene de la fase líquida y representa una tendencia de éste a pasar a la fase de vapor. A su vez, el vapor tiende a escapar de la fase de gas por condensación. Cuando se igualan estas *tendencias de escape,* obtenemos el equilibrio, es decir, la presión de vapor se hace constante a temperatura constante. Podemos decir entonces, que un estado de equilibrio es el punto en que la tendencia a escape de un constituyente, es el mismo en todas las partes del sistema.

La idea de que una sustancia, en un estado particular tiene una tendencia de escape, es muy general. Lewis señaló que esta propensión puede medirse por una cantidad f llamada *fugacidad,* que está relacionada con el contenido de energía libre de la sustancia *por mol,* F, mediante la expresión:

$$F = RT \ln f + B \tag{46}$$

donde B es una constante que depende sólo de la temperatura y naturaleza de la sustancia. Como no se conocen los valores absolutos de la energía libre, no podemos evaluar B. Sin embargo, esta dificultad queda vencida, al referir todas las mediciones de una sustancia a un punto de referencia. Si designamos por F^0 a la energía libre y por f^0 a la fugacidad en un estado tipo, entonces F^0 está dada por

$$F^0 = RT \ln f^0 + B \tag{47}$$

y la diferencia de energía libre entre un estado para el cual es F y el estado tipo, viene dada por

$$F - F^0 = RT \ln \frac{f}{f^0} \tag{48}$$

En consecuencia, el contenido de energía libre de una sustancia en un estado cualquiera en función de la de un estado tipo, es igual a

$$F = F^0 + RT \ln \frac{f}{f^0} \tag{49}$$

Si ahora escribimos

$$\frac{f}{f^0} = a \tag{50}$$

La ecuación (49) se convierte en

$$F = F^0 + RT \ln a \tag{51}$$

La cantidad a se llama *actividad.* De la ecuación (51) deducimos que la energía libre por mol de cualquier sustancia, a una temperatura T, puede escribirse en función de la energía libre tipo, y del término $RT \ln a$. En el estado tipo $F = F^0$, $RT \ln a = 0$ y de aquí $a = 1$, es decir, la actividad debe ser igual a la unidad. En cualquier otro estado, el valor de la actividad dependerá de la diferencia $(F - F^0)$, o en otras palabras, de la distancia de nuestro estado particular al estado tipo. Esta relación entre F y F^0 puede comprenderse bien por medio de la figura 6–1. Si

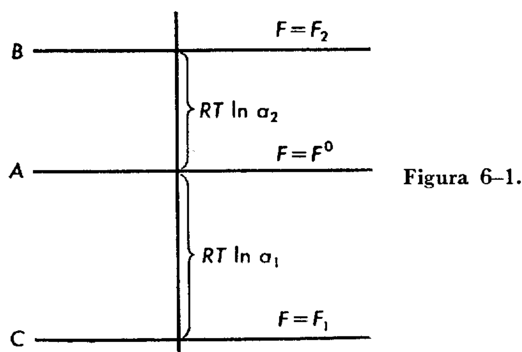


Figura 6–1.

designamos a la línea vertical por el eje de energía libre, sobre este eje A representa al punto elegido arbitrariamente como un estado tipo, mientras que B representa a otro punto para el cual la energía libre es F_2. Entonces, la ecuación (51) establece que la diferencia de energías de una sustancia, entre los puntos B y A es $RT \ln a_2$. Análogamente, para los puntos C y A dicha diferencia es igual a $RT \ln a_1$.

En función de la ecuación (51), la diferencia de energía libre por mol,

ocasionada por el paso de un estado donde la energía libre F_1, y la actividad a_1, a otro para el cual la energía libre es F_2 y la actividad a_2, debe ser igual a

$$\Delta F = F_2 - F_1 = (F^0 + RT \ln a_2) - (F^0 + RT \ln a_1)$$

$$\Delta F = RT \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad \textbf{(52a)}$$

ó para n moles

$$\Delta F = nRT \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad \textbf{(52b)}$$

La gran analogía entre (52b) y (42), sugiere que podemos considerar a la actividad como contra-partida de la presión del gas, y también como veremos en los capítulos siguientes, de la concentración en el caso de los constituyentes de una solución. Cuando las actividades de los gases, y los constituyentes de una solución reemplazan a las presiones y concentraciones, es posible realizar cálculos exactos de la energía libre. La razón de esta exactitud es que las actividades, a diferencia de las concentraciones o presiones, toman en cuenta no sólo las relaciones estequiométricas, sino también las atracciones mutuas entre las moléculas, interacciones entre el soluto y el solvente en una solución, y la ionización. Estos efectos complican la conducta ideal y son los factores responsables de las fallas de las ecuaciones termodinámicas en sistemas ideales cuando se aplican a sustancias reales.

Antes de evaluar las actividades, debe elegirse el estado tipo particular de cada sustancia. Esta definición resulta arbitraria, pero se han establecido ciertas convenciones que son de uso general en la actualidad. Nosotros discutiremos aquí únicamente aquellas convenciones que pertenecen a los gases puros, sólidos y líquidos, mientras que las de mezcla de gases o constituyentes en solución se considerarán en los capítulos siguientes.

EL ESTADO TIPO DE LOS GASES

Para un gas, se toma como estado tipo a una temperatura dada, aquél cuya fugacidad es la unidad, esto es, $f^0 = 1$. En base a esta definición, la actividad de un gas cualquiera iguala a la fugacidad

$$a = \frac{f}{f^0} = \frac{f}{1} = f \qquad \textbf{(53)}$$

y de aquí que para un gas la ecuación (51) se escribirá así

$$F = F^0 + RT \ln f \qquad \textbf{(54)}$$

En un gas ideal la fugacidad es igual a la presión. Puesto que cualquier gas puede llevarse a esa condición al reducir su presión a cero, comple-

tamos la definición de fugacidad de un gas cualquiera al establecer que, en general

$$f = P \text{ cuando } P \longrightarrow 0 \qquad (55a)$$

o bien:

$$\lim_{P\to 0} \frac{f}{P} = 1 \qquad \textbf{(55b)}$$

Es decir, cuando un gas es ideal la relación f/P vale la unidad, y al apartarse de la idealidad f ya no es nunca igual a P y el cociente f/P es distinto de uno, tanto más, cuanto mayor es la separación de la conducta ideal. Por tanto, esta razón, llamada *coeficiente de actividad* del gas, y representada por el símbolo γ, nos da una medida directa de la magnitud de la desviación de la idealidad para cualquier presión y temperatura dadas.

DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE LOS GASES

La determinación de los mismos a cierta temperatura T, se basa en la ecuación (29), vale decir, $dF = VdP$. Como F^0 es una constante a cierta temperatura, la diferenciación de la ecuación (54) nos dará: $dF = RTd \ln f$, y de aquí:

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dP \qquad \textbf{(56)}$$

Si definimos ahora una nueva cantidad α como

$$\alpha = V - \frac{RT}{P} \qquad \textbf{(57)}$$

y por tanto

$$V = \frac{RT}{P} + \alpha \qquad \textbf{(58)}$$

Al colocar (58) en (56) resulta:

$$d \ln f = d \ln P + \frac{\alpha}{RT} dP$$

o

$$d \ln \gamma = d \ln \frac{f}{P}$$

$$= \frac{\alpha}{RT} dP \qquad \textbf{(59)}$$

La ecuación (59) puede integrarse entre los límites $P = 0$, donde $\gamma = 1$ y P para cierto valor de γ. Con lo cual obtenemos:

$$\int_{\gamma=1}^{\gamma} d \ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_{P=0}^{P} \alpha dP$$

y

$$\ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_{P=0}^{P} \alpha dP \qquad \textbf{(60)}$$

La ecuación (60) es la expresión utilizada para obtener γ. Así cuando disponemos de una ecuación de estado para cierto gas, se sustituye α en función de P y se efectúa la integración entre $P = 0$ y una presión dada. Sin embargo, si disponemos únicamente de datos $P - V$ a cierta temperatura, se grafica α contra P y la integración se realiza gráficamente.

Las conclusiones generales deducidas de tales cálculos se resumen así: en todos los gases a presiones relativamente bajas, es posible reemplazar las fugacidades por las presiones sin introducir un error apreciable. No podemos señalar con exactitud dónde está el límite de tal reemplazamiento porque depende de la naturaleza del gas problema, la temperatura y precisión requerida. A presiones elevadas, sin embargo, tal sustitución introduce un serio error e incluso uno muy grande, como se puede juzgar por la tabla 6-1:

TABLA 6–1. Relación entre la fugacidad y la presión de algunos gases

	H_2 a 100°C		NH_3 a 200°C		CO_2 a 60°C	
P (atm)	f (atm)	γ	f (atm)	γ	f (atm)	γ
0	0	1.00	0	1.000	0	1.000
25	25.3	1.01	23.9	0.954	23.2	0.928
50	51.5	1.03	45.7	0.913	42.8	0.856
100	105	1.05	84.8	0.848	70.4	0.704
200	222	1.11	144	0.720	91.0	0.455
300	351	1.17	193	0.642	112	0.373
400	492	1.23	—	—	—	—
500	650	1.30	—	—	—	—

Una idea del error que puede hallarse involucrado en la sustitución de la presión por la fugacidad en los cálculos de ΔF, se muestra con claridad en el ejemplo siguiente:

EJEMPLO: Calcular el cambio de energía libre que acompaña la compresión de 1 mol de CO_2 a 60°C desde 25 a 300 atm. Si usamos primero las presiones, obtenemos:

$$\Delta F = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$= 1 \times 1.987 \times 333 \times 2.303 \log_{10} \frac{300}{25}$$

$$= 1{,}640 \text{ cal}$$

Y si en su lugar se utilizan las fugacidades dadas en la tabla 6–1 y la ecuación (52b)

$$
\begin{aligned}
\Delta F &= nRT \ln \frac{a_2}{a_1} = nRT \ln \frac{f_2}{f_1} \\
&= 1 \times 1.987 \times 333 \times 2.303 \log_{10} \frac{112}{23.2} \\
&= 1{,}040 \text{ cal}
\end{aligned}
$$

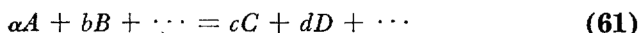
El cálculo aproximado nos da aquí, por esa razón, un resultado por exceso del 57.7%.

ESTADOS TIPOS PARA SOLIDOS Y LIQUIDOS

Como el estado tipo de un sólido o líquido puros se toma el de éstos a 1 atm, en cada temperatura. En este estado $a = 1$ y $F = F^0$. Como hemos visto, las energías libres de sólido y líquido no dependen mucho de la presión y la actividad vale, muy aproximadamente, la unidad, $a = 1$ en cualquier intervalo de temperaturas y presiones.

LA ISOTERMA DE REACCION

Definida la energía libre de una sustancia en función de la energía libre en el estado tipo, procederemos ahora a deducir la ecuación de la variación de aquella energía en cualquier tipo de transformación, bien sea física o química. Consideremos en general la reacción:



$$\alpha A + bB + \cdots = cC + dD + \cdots \qquad \textbf{(61)}$$

Si las actividades de A y B *al comienzo* son a_A y a_B y las de C y D *al finalizar* la reacción, a_C y a_D; entonces las energías libres de cada una de estas sustancias *por mol* a la temperatura T están dadas por las expresiones

$$F_A = F_A^0 + RT \ln a_A \qquad \textbf{(62a)}$$
$$F_B = F_B^0 + RT \ln a_B \qquad \textbf{(62b)}$$
$$F_C = F_C^0 + RT \ln a_C \qquad \textbf{(62c)}$$
$$F_D = F_D^0 + RT \ln a_D \qquad \textbf{(62d)}$$

donde cada F^0 particular, representa las energías libres a la actividad unidad de las especies respectivas. Por definición, ΔF es igual a

$$\Delta F = (cF_C + dF_D + \cdots) - (\alpha F_A + bF_B + \cdots)$$

y, de aquí

$$
\begin{aligned}
\Delta F &= (cF_C^0 + cRT \ln a_C + dF_D^0 + dRT \ln a_D + \cdots) \\
&\qquad - (\alpha F_A^0 + \alpha RT \ln a_A + bF_B^0 + bRT \ln a_B + \cdots) \\
&= [(cF_C^0 + dF_D^0 + \cdots) - (\alpha F_A^0 + bF_B^0 + \cdots)] \\
&\qquad + [(cRT \ln a_C + dRT \ln a_D + \cdots) \\
&\qquad - (\alpha RT \ln a_A + bRT \ln a_B + \cdots)] \\
&= [(cF_C^0 + dF_D^0 + \cdots) - (\alpha F_A^0 + bF_B^0 + \cdots)] \\
&\qquad + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \cdots}{a_A^\alpha a_B^b \cdots} \qquad \textbf{(63)}
\end{aligned}
$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (63) nos da el cambio de energía libre de la reacción en el estado tipo, es decir, el que tiene lugar cuando los materiales en su actividad *unidad* reaccionan formando productos cuya actividad es también *uno*. Si designamos por ΔF^0 este cambio, la ecuación (63) nos da

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \cdots}{a_A^\alpha a_B^b \cdots} \tag{64}$$

La ecuación (64) nos da la variación de energía libre de la reacción en función del cambio en el estado tipo y de las actividades iniciales y finales a una *temperatura constante* cualquiera T.

Por esta razón se conoce a esta ecuación, de sumo interés, como la *isoterma de reacción*. Cuando las actividades de los materiales del comienzo y fin son todas iguales a la unidad, el segundo término de la ecuación (64) vale cero, y $\Delta F = \Delta F^0$.

Si dichas actividades no valen la unidad, ΔF viene dada por la ecuación completa (64).

Para cualquier reacción ΔF^0 *es una constante a una temperatura dada y es independiente de la presión.* La variación de ΔF^0 con la temperatura, lo mismo que para ΔF, está dada por las ecuaciones (33) ó (37) pero, en este caso, en cada valor particular en vez de ΔS y ΔH tendremos los correspondientes ΔS^0 y ΔH^0; es decir, los cambios de calor y entropía están referidos a las reacciones en los estados tipo. Fuera de estas diferencias cualquier cálculo de ΔF^0 se maneja lo mismo que otro de ΔF.

LAS ENERGIAS LIBRES TIPO DE FORMACION

A causa de la relación directa entre ΔF^0 y las condiciones que prevalecen en equilibrio, que se discutirán en el capítulo siguiente, la evaluación del cambio de energía libre tipo de una reacción es un problema capital de físico-química. Las variaciones de energía libre se obtienen de ΔH^0 y ΔS^0 de una reacción a una temperatura particular por medio de la ecuación (31) y por otros procedimientos que se darán más adelante en este texto. En este momento, presentaremos un esquema utilizado para calcular energías libres de formación de compuestos a partir de los cuales se pueden calcular las variaciones de dichas energías, en cualquier clase de reacciones.

La energía libre tipo de formación de un compuesto se define como el cambio que acompaña la formación del mismo con una actividad unidad desde sus elementos con igual actividad. La ecuación:



$$H_2(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) = H_2O(l) \qquad \Delta F^0_{298^\circ K} = -56{,}690 \text{ cal} \tag{65}$$

nos da el cambio de energía libre de formación de 1 mol de $H_2O(l)$ con una actividad unidad a partir del $H_2(g)$ y $\tfrac{1}{2}\, O_2(g)$, ambos con una actividad igual a la unidad. Si suponemos *ahora arbitrariamente, como en los*

calores de formación, que las energías libres de formación de los elementos en sus estados tipo a 25°C son cero, el valor *de* $\Delta F^0_{298^\circ K}$ anterior es la energía libre tipo de formación del agua líquida desde los elementos, y podemos escribir simplemente que

$$H_2O(l): \qquad \Delta F^0_{298^\circ K} = -56{,}690 \text{ cal mol}^{-1} \qquad \textbf{(66)}$$

La tabla 6–2 señala las energías libres tipo de formación por cada mol de un número de compuestos a 25°C. Estas energías de formación pueden

TABLA 6–2. Energías libres tipo de formación, a 25°C

Sustancia	ΔF^0 (cal/mol)	Sustancia	ΔF^0 (cal/mol)
$HCl(g)$	−22,770	$Ag_2O(s)$	−2,590
$H_2O(l)$	−56,690	$HgO(s)$	−13,940
$H_2O(g)$	−54,640	$PbSO_4(s)$	−193,890
$CO(g)$	−32,810	$CH_4(g)$	−12,140
$CO_2(g)$	−94,260	$C_2H_6(g)$	−7,860
$NO(g)$	20,720	$C_2H_4(g)$	16,280
$NO_2(g)$	12,390	$C_2H_2(g)$	50,000
$N_2O_4(g)$	23,400	$C_6H_6(g)$	30,990
$H_2S(g)$	−7,890	$C_6H_6(l)$	29,760
$SO_2(g)$	−71,790	$CH_3OH(l)$	−39,730
$NH_3(g)$	−3,980	$C_2H_5OH(l)$	−41,770
$NaCl(s)$	−91,790	$HCOOH(l)$	−82,700
$AgCl(s)$	−26,220	$CH_3COOH(l)$	−93,800

usarse para calcular ΔF^0 de las reacciones en forma análoga a los calores de formación empleados en el cálculo de los calores de reacción. Así, por ejemplo, al tomar los datos de la tabla, hallamos el cambio de energía libre tipo a 25°C correspondiente a la reacción

$$NO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = NO_2(g)$$

$$\begin{aligned} \Delta F^0_{25^\circ C} &= \Delta F^0_{NO_2} - \left[\Delta F^0_{NO} + \frac{1}{2}\Delta F^0_{O_2}\right] \\ &= 12{,}390 - 20{,}720 - 0 \\ &= -8330 \text{ cal} \end{aligned}$$

CRITERIOS DE EQUILIBRIO

Aunque el establecimiento de equilibrio en los sistemas se ha mencionado en numerosas ocasiones no se ha especificado aún ningún criterio termodinámico para el mismo. En realidad, es posible deducir buen número de criterios en términos de varias funciones termodinámicas y de las condiciones bajo las cuales se estableció el equilibrio. Nos limitaremos

a discutir aquí tres criterios que son de máximo interés y utilidad al trabajar con problemas químicos.

Un sistema en equilibrio representa un balance de las fuerzas impulsoras y de oposición, es decir, una condición de reversibilidad. Además, no se obtiene ningún trabajo de un sistema en este estado. Bajo estas condiciones la ecuación (17) del último capítulo nos da

$$TdS - dE - PdV = 0 \tag{67}$$

El volumen y la energía son aquí constantes, entonces $dE = dV = 0$, y también $dS = 0$. Por tanto, podemos escribir para un sistema en equilibrio cuando E y V son constantes, que en un cambio infinitesimal

$$(\partial S)_{E,V} = 0 \tag{68a}$$

y en un cambio finito

$$(\Delta S)_{E,V} = 0 \tag{68b}$$

Las ecuaciones (68a) y (68b) corresponden a un máximo en la entropía del sistema por la razón siguiente. El proceso espontáneo tiende a proceder con un incremento de entropía, es decir, con dS positivo. A su vez un proceso no espontáneo realizado con E y V constantes debe poseer dS negativa. De aquí que en el equilibrio $dS = 0$, la entropía debe ser un máximo.

El criterio de equilibrio cuando T y V, son constantes se expresa en función de la energía libre de Helmholtz. Al diferenciar la ecuación (1) obtenemos

$$dA = dE - SdT - TdS$$

ó

$$TdS - dE = -dA - SdT$$

Al sustituir la última expresión en la ecuación (67) obtenemos

$$dA + SdT + PdV = 0 \tag{69}$$

Si T y V son constantes

$$(\partial A)_{T,V} = 0 \tag{70a}$$

en un cambio infinitesimal, y para un cambio finito

$$(\Delta A)_{T,V} = 0 \tag{70b}$$

Las ecuaciones (70a) y (70b) corresponden a un mínimo en A para el sistema, puesto que ΔA es negativa para un cambio espontáneo y positiva para uno no espontáneo.

Al diferenciar la ecuación (21) resulta

$$dF = dA + PdV + VdP$$

ó

$$dA + PdV = dF - VdP$$

La inserción de esta última en (69) nos da

$$dF + SdT - VdP = 0 \qquad \textbf{(71)}$$

y cuando T y P son constantes

$$(\partial F)_{T,P} = 0 \qquad \textbf{(72a)}$$

en un cambio infinitesimal, y para un cambio finito

$$(\Delta F)_{T,P} = 0 \qquad \textbf{(72b)}$$

Por iguales razones a las establecidas para la energía libre de Helmholtz, la energía libre de Gibbs resulta un mínimo en un sistema en equilibrio.

Los tres criterios de equilibrio desarrollados antes son igualmente importantes excepto que difieren entre sí en las restricciones impuestas, es decir, en las variables que se mantienen constantes. De los tres criterios dados, el que se expresa en función de F es el de mayor aplicación en química, puesto que las variables independientes con que se trabaja más frecuentemente son la temperatura y la presión.

EQUILIBRIOS FISICOS QUE COMPRENDEN SUSTANCIAS PURAS

Para una sustancia pura en una sola fase, tal como el agua líquida o gaseosa, la variación de energía libre viene dada por la ecuación (27)

$$dF = -SdT + VdP$$

Para que exista equilibrio en la fase, dF debe ser 0 cuando T y P son constantes con lo cual $dT = dP = 0$; lo cual nos dice que la fase está en equilibrio cuando la presión y temperatura son constantes y uniformes en toda ella.

Consideremos una situación más interesante, la transición de una sustancia pura desde una fase a otra. Por ejemplo, el paso de una sustancia de una forma cristalina a otra, el cambio de sólido a líquido, la sublimación de un sólido y la vaporización de un líquido. Todos estos cambios se representan por la ecuación

$$A_1 = A_2$$

o bien, por

$$\Delta F = F_2 - F_1 \qquad \textbf{(73)}$$

donde F_2 y F_1 son las energías libres molares de la sustancia en los estados final e inicial, respectivamente. Todas estas transformaciones alcanzarán equilibrio cuando $\Delta F = 0$ a temperatura y presión constantes. Impuesta esta condición en la ecuación (73), nos da $F_2 = F_1$; o en otras

palabras, *todas estas transformaciones estarán en equilibrio a presión y temperatura constantes cuando la energía libre molar de la sustancia sea igual en ambas fases.*

Supongamos que existen dos fases en equilibrio y que varía la presión del sistema en dP. La temperatura del sistema cambiará en dT a fin de preservar el equilibrio. En tal situación, dP y dT se relacionan así: Como F_2 es igual a F_1 tendremos también $dF_2 = dF_1$. Pero por la ecuación (27) $dF_2 = -S_2dT + V_2dP$ y $dF_1 = -S_1dT + V_1dP$. Al igualar estas expresiones, resulta:

$$
\begin{aligned}
-S_2dT + V_2dP &= -S_1dT + V_1dP \\
(V_2 - V_1)dP &= (S_2 - S_1)dT \\
\frac{dP}{dT} &= \frac{(S_2 - S_1)}{(V_2 - V_1)} \\
&= \frac{\Delta S}{\Delta V} \qquad (74)
\end{aligned}
$$

donde $\Delta S = S_2 - S_1$ es el cambio de entropía y $\Delta V = V_2 - V_1$ es la variación en volumen del proceso. Además la ecuación (20) con $\Delta F = 0$, nos da $\Delta S = \Delta H/T$, donde ΔH es la variación de entalpía en la transformación reversible que ocurre a la temperatura T. Al sustituir este valor de ΔS en la ecuación (74) resulta

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad (75)$$

La ecuación (75) conocida como *ecuación de Clapeyron* relaciona el cambio de temperatura que debe acompañar al de presión en un sistema de dos fases de una sustancia pura en equilibrio. De nuevo, la ecuación enseña que dP/dT está relacionada directamente con la entalpía de transición e inversamente con la temperatura y cambio de volumen que acompañan a la transformación.

Para integrar la ecuación (75), ΔH y ΔV deben conocerse como funciones de la temperatura o presión. Como tal información, ordinariamente no está disponible, la ecuación (75) se usa en forma diferencial, esto es:

$$\frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad (76)$$

donde T es el promedio entre T_1 y T_2, o bien, se integra la ecuación bajo el supuesto de que ΔH y ΔV son constantes. Entonces obtenemos:

$$
\begin{aligned}
\int_{P_1}^{P_2} dP &= \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \\
P_2 - P_1 &= \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (77)
\end{aligned}
$$

ecuación algo más exacta que la (76) y preferible en cálculos que comprendan cambios apreciables de temperatura.

USO DE LA ECUACION DE CLAPEYRON

En la forma anterior se utiliza principalmente para calcular el equilibrio en fases condensadas, esto es, equilibrios que comprenden sólidos y líquidos. Su uso se ilustra mejor en la discusión siguiente: Se demostró en el capítulo 2 que la fusión de un sólido puro ocurre a una temperatura fija para una presión establecida, y va acompañada por una absorción de calor igual a $\Delta H_f = H_l - H_s$, donde el valor de ΔH_f es el calor molar de fusión, y H_l y H_s son respectivamente las entalpías molares del líquido y sólido. Al mismo tiempo, el proceso va acompañado de un cambio de volumen $\Delta V_f = V_l - V_s$, donde V_l y V_s son los volúmenes molares del líquido y sólido. Si ahora cambiamos la presión total del sistema de P_1 a P_2, entonces la temperatura de equilibrio varía de T_1 a T_2. Para calcular la extensión del cambio por medio de la ecuación de Clapeyron, consideremos específicamente el siguiente ejemplo. En el ácido acético el punto de fusión a 1 atm de presión es 16.61°C, $\Delta H_f = 2{,}800$ cal/mol, y $\Delta V_f = 9.614$ cc/mol. ¿Cuál será su punto de fusión a 11 atm de presión? De la ecuación (76) deducimos

$$t_2 - t_1 = \frac{T(P_2 - P_1)\Delta V}{(41.29)\Delta H}$$

donde el factor 41.29 convierte las calorías a cc-atm. Al colocar los datos del ácido acético obtenemos

$$t_2 - t_1 = \frac{289.76(10)(9.614)}{2{,}800(41.29)} = 0.241°\text{C}$$

y de aquí

$$\begin{aligned} t_2 &= 16.61 + 0.24 \\ &= 16.85°\text{C} \end{aligned}$$

Se observará que el efecto de la presión sobre el punto de fusión no es grande, y con pequeñas variaciones de presión puede descartarse.

El agua es un ejemplo interesante de sustancia que posee V_s mayor que V_l y por lo tanto su punto de fusión disminuye al aplicar la presión.

La temperatura a la cual una modificación de la fase sólida de una sustancia lleva a cabo una transformación a otra forma, es como en la fusión, una función de la presión, y también en este caso, viene de nuevo

dada, por la ecuación de Clapeyron, pero ΔH y ΔV son ahora el cambio de entalpía y de volumen que acompañan a la transformación, es decir las representaremos por ΔH_t y ΔV_t. Para estas transiciones ΔH_t es siempre positivo si la transformación es desde una forma estable a temperaturas bajas a otra que es estable a temperaturas más altas, y negativo para las transformaciones inversas.

LA PRESION DE VAPOR DE LOS LIQUIDOS

Se ha puesto la atención en el hecho de que un líquido colocado en una vasija se evaporará parcialmente para establecer una presión de vapor encima del líquido que depende de la naturaleza de éste, y es, en el equilibrio, constante a cualquier temperatura establecida. Esta presión es conocida como *presión saturada de vapor* del líquido correspondiente. En tanto se mantiene ésta, el líquido no exhibe más tendencia a evaporarse, pero a una presión menor hay una nueva transformación hacia la fase de gas, y a otra más elevada se verifica una condensación, hasta restablecer la presión de equilibrio.

Para un líquido cualquiera la vaporización va acompañada de absorción de calor y la cantidad de éste, para una temperatura y presión dadas, requerida para calentar cierto peso de líquido se conoce con el nombre de *calor de vaporización* y es la diferencia de entalpía de vapor y líquido, esto es, $\Delta H_v = H_v - H_l$, donde ΔH_v es el calor de vaporización y H_v y H_l las entalpías de vapor y de líquido.

En una evaporación ΔH_v es positiva siempre, mientras que en una condensación es negativa y numéricamente igual al calor absorbido en la vaporización. Como cabe esperar de la definición de ΔH; ΔH_v es la diferencia entre la energía interna del vapor y del líquido $\Delta E_v = E_v - E_l$ y el trabajo de expansión en el cambio de fase: es decir

$$\Delta H_v = \Delta E_v + P\Delta V_v \tag{78}$$

donde P es la presión de vapor y $\Delta V_v = V_v - V_l$.

Hay varios procedimientos de medir la presión de vapor de un líquido que se clasifican en estáticos y dinámicos. En los primeros se deja que el líquido establezca su presión de vapor sin que haya ningún disturbio, mientras que en los dinámicos el líquido hierve o se hace pasar una corriente inerte de gas a través del mismo.

La línea de separación entre esos métodos no es muy clara siempre, y un procedimiento particular es a veces, una combinación de los dos.

El *método isoteniscópico* de Menzies y Smith es preciso, flexible y conveniente para la medición de las presiones de vapor de una sustancia en un intervalo amplio de temperaturas. En la figura 6-2 se muestra un dispositivo

simple de laboratorio. El bulbo B se llena aproximadamente en su mitad o tres cuartas partes con el líquido problema, y en la porción en forma de U del tubo C, se colocan 2 ó 3 cm de altura de dicho líquido; entonces el isoteniscopio se conecta al resto del aparato y se sumerge en un baño María A, cuya temperatura se mide con un termómetro D. El aparato va provisto de un tubo barométrico para medir la presión, mientras que G es un frasco grande que atenúa las fluctuaciones de presión del sistema. Esta botella se conecta bien a una bomba de succión o de aire. En la operación se evacúa el sistema hasta que hierve el líquido vigorosamente en B, a fin de expulsar todo el aire de BC.

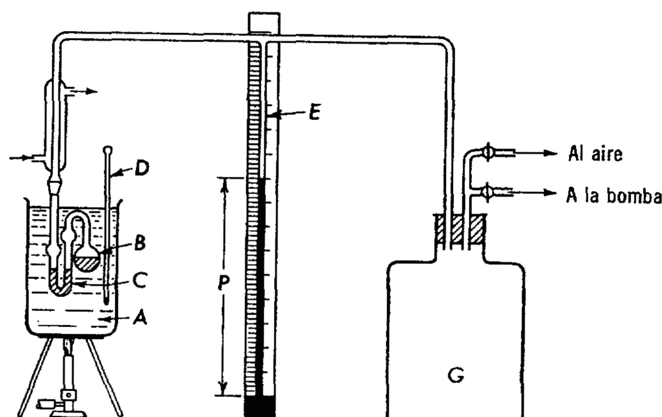


Figura 6–2. Disposición del isoteniscopio en la determinación de la presión de vapor.

Se ajusta el baño A a la temperatura deseada y se admite aire lentamente al sistema hasta que los niveles de líquido en el tubo C en forma de U son exactamente iguales. En estas condiciones, las presiones en ambos lados del tubo en U deben ser iguales. Es evidente que entonces, la presión de vapor en B debe ser igual al resto del aparato y puede obtenerse de la lectura del barómetro y de la columna de mercurio en E. La diferencia entre la presión barométrica y la de E, es la presión de vapor del líquido en B a la temperatura del baño. Las lecturas a diferente temperatura se obtienen cuando las cambiamos en el baño A y repetimos la operación.

Un método dinámico simple se presenta en la figura 6-3. El líquido problema B se hierve después de eliminar el aire que contiene bajo una presión externa medida y se lee la temperatura de condensación del vapor con un termómetro T. La presión barométrica menos la presión P es aquella en que el líquido hierve, y es la de vapor del líquido a la temperatura T. Si cambiamos de presión P, el líquido hierve a distintas temperaturas y se obtiene la presión de vapor correspondiente. La función del matraz C es la de

condensar cualquier escape de vapor y evitar la destilación del líquido en el manómetro de mercurio.

Walker propuso un método dinámico más elaborado que consiste en la saturación de algún gas inerte como el nitrógeno, con vapor al burbujear una cantidad medida de gas por el líquido a temperatura constante y condensándolo o absorbiéndolo después para pesar de esta manera el vapor del líquido. Si P_t es la presión en el aparato en condiciones de saturación, n_g los moles de gas que pasan por él, y $n_v = W_v/M_v$ el número de moles de

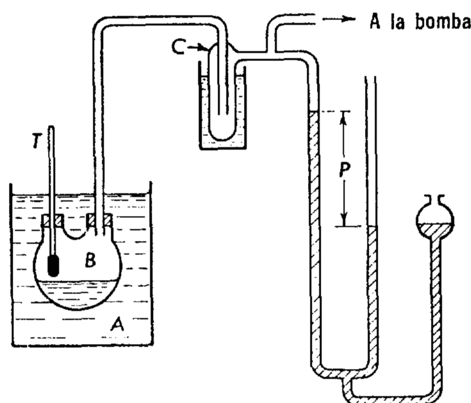


Figura 6–3. Método del punto de ebullición para la determinación de la presión de vapor.

vapor colectado, entonces la presión parcial del vapor P que es igual a la de vapor del líquido en la condición de saturación es:

$$P = \left(\frac{n_v}{n_g + n_v}\right) P_t \tag{79}$$

Este procedimiento, es por regla general mucho más tedioso que los otros mencionados, pero permite excelentes resultados. Se usa especialmente en la determinación de las presiones de vapor parcial de mezclas de líquidos.

VARIACION DE LA PRESION DE VAPOR CON LA TEMPERATURA

La presión de vapor de un líquido, es constante a una temperatura dada, pero aumenta si lo hace la temperatura hasta el punto crítico del líquido. Por encima de la temperatura crítica, no existe ya líquido, y por tanto no tiene validez el concepto de presión de vapor saturada.

Es fácil de comprender el aumento de la presión de vapor teniendo en cuenta la teoría cinética. Al aumentar la temperatura es mayor la porción de moléculas que adquieren la energía suficiente para escapar de la fase

líquida, y en consecuencia se precisa mayor presión para establecer un equilibrio entre el vapor y el líquido. Por encima de la temperatura crítica la tendencia de escape de las moléculas es tan elevada que ninguna presión aplicada es suficiente para mantenerlas unidas en el estado líquido, y toda la masa persiste como gas.

La figura 6-4 nos muestra la forma en que varía la presión de vapor con la temperatura. Hay un ascenso lento a bajas temperaturas, y luego uno muy rápido como puede observarse por aumento de la pendiente de las

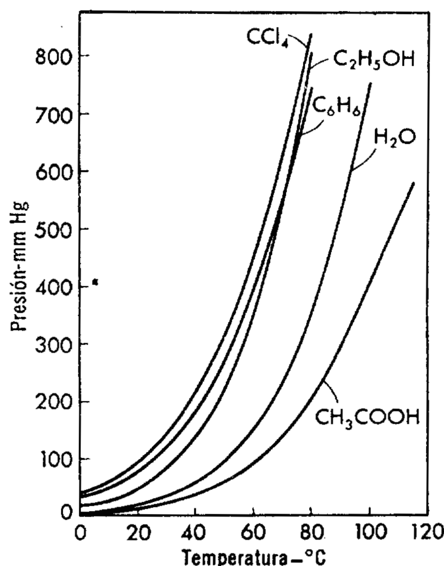


Figura 6–4. Variación de la presión de vapor con la temperatura.

curvas. Esta variación de la presión de vapor con la temperatura se expresa matemáticamente con la ecuación de Clausius-Clapeyron. Para la transición de líquidos a vapor P es la presión a la temperatura T, $\Delta H = \Delta H_v$ el calor de vaporización de un peso dado de líquido, y $V_1 = V_l$ el volumen del líquido, mientras que $V_2 = V_g$ es el volumen del mismo peso de vapor. En consecuencia, para la vaporización la ecuación de Clausius-Clapeyron puede escribirse así:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_g - V_l)} \tag{80}$$

A temperatura no muy próxima a la crítica V_l es muy pequeña comparada con V_g y puede despreciarse. Así a 100°C, V_g del agua es 1,671 cc por gramo, mientras que V_l es sólo 1.04 cc por gramo. Además si suponemos que el vapor se comporta esencialmente como un gas ideal, entonces V_g por

mol viene dada por $V_g = RT/P$ y la ecuación (80) se transforma en:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{TV_g} = \frac{\Delta H_v P}{RT^2}$$

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \tag{81}$$

La ecuación (81) se conoce como *ecuación de Clausius-Clapeyron.* Para poder integrarla es necesario que ΔH_v, calor de vaporización molar, se conozca como una función de la temperatura. Si suponemos como una aproximación, sin embargo, que en *todo* el intervalo problema ΔH_v permanece constante, la integración conduce a:

$$\ln P = \frac{\Delta H_v}{R}\int \frac{dT}{T^2} + C'$$

$$= -\frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + C' \tag{82a}$$

ó

$$\log_{10} P = -\frac{\Delta H_v}{2.303\,R}\left(\frac{1}{T}\right) + C \tag{82b}$$

donde C' y C son constantes de integración. La ecuación (82) predice que el logaritmo de la presión de vapor debe ser una función del recíproco de la temperatura absoluta. Además, la comparación de la ecuación con la de una línea recta, esto es, $y = mx + b$, sugiere que si $\log_{10} P$ para un líquido, se grafica contra $1/T$, la gráfica debe ser una línea recta con una pendiente $m = (-\Delta H_v/2.303R)$, e y − intersección $b = C$ lo que va de acuerdo con los hechos que se observan en la figura 6-5, donde los datos mostrados en la figura 6-4 se grafican ahora como $\log_{10} P$ contra $1/T$. De las pendientes de las líneas, se deducen los calores de vaporización de diversos líquidos, así

$$\text{pendiente} = m = \frac{-\Delta H_v}{2.303\,R}$$

y por lo tanto

$$\Delta H_v = -2.303\,Rm = -4.576\,m \text{ cal mol}^{-1}$$

El calor de vaporización se obtiene en calorías por mol cuando el valor de R se usa en calorías por mol y por grado, es decir: $R = 1.987$, y así obtenemos un valor promedio del calor de vaporización en el intervalo de temperaturas consideradas.

Para obtener C en (82b) lo mejor es sustituir en esa ecuación el valor calculado de ΔH_v y un valor de $\log_{10} P$ y $1/T$ que corresponde a un punto de la línea y así hallar C. Una vez que conocemos ΔH_v y C se calcula fá-

cilmente la presión de vapor del líquido a cualquier temperatura por simple sustitución del valor deseado de T.

Diremos unas palabras sobre las unidades de los diversos términos de la ecuación (82b). Como ΔH_v y R están dadas en calorías, el primer término del lado derecho de la ecuación es independiente de las unidades en que se expresa P. Sin embargo la magnitud de C depende de las unidades en que expresamos la presión. En consecuencia, al establecer una ecuación

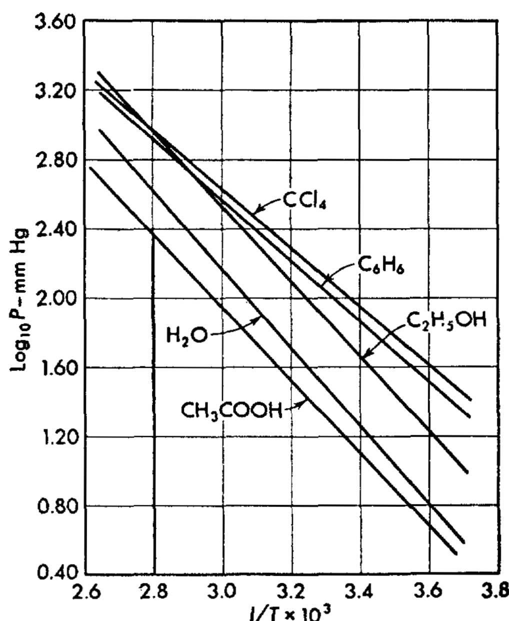


Figura 6–5. Gráfica del $\log_{10} P$ contra $1/T$ en diversos líquidos.

para la presión de vapor es esencial establecer con claridad si P se expresa en atmósferas, milímetros de H_g u otra unidad. Análogamente, si usamos una ecuación procedente de alguna fuente de información debemos cuidar de las unidades en que esté expresada.

Otra forma de (82b) se obtiene por integración de (81) entre los límites P_1 y P_2 que corresponden a las temperaturas T_1 y T_2. Entonces

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{\Delta H_v}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$= \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

ó

$$\log_{10} \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303\,R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] \qquad \textbf{(83)}$$

La ecuación (83) permite calcular ΔH_v de los valores de la presión de vapor a dos temperaturas, o, cuando se conoce ΔH_v se puede calcular P a cierta temperatura deseada a partir de una simple presión de vapor disponible a cierta temperatura dada.

EJEMPLO: A 373.6°K y 372.6°K la presión de vapor de $H_2O(l)$ es 1.018 y 0.982 atmósferas respectivamente. ¿Cuál es el calor de vaporización del agua? Por medio de la ecuación (83) tenemos:

$$\log_{10}\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303\,R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

$$\log\frac{1.018}{0.982} = \frac{\Delta H_v}{2.303 \times 1.987}\left[\frac{373.6 - 372.6}{373.6 \times 372.6}\right]$$

$$\Delta H_v = 9790 \text{ cal/mol}$$
$$= 540 \text{ cal/g}$$

El valor observado experimentalmente a 373.21°K es 538.7 calorías por gramo.

Los calores de vaporización de los líquidos son medibles también directamente en un calorímetro, por condensación de un peso definido de vapor, y observando el ascenso de temperatura del calorímetro, o proporcionando al líquido una cantidad definida de energía eléctrica y midiendo el peso de líquido vaporizado. El calor de vaporización de un líquido, disminuye en general con el aumento de temperatura y se hace cero en la temperatura crítica. Para el ácido acético, sin embargo ΔH_v aumenta al comienzo, alcanza un máximo a unos 120°C, y luego disminuye para valores crecientes de temperatura. Los calores de vaporización de algunos líquidos difieren ampliamente, así sucede con el del agua que es anormalmente alto, hecho que habla de la complejidad de este líquido.

La ecuación (82b) no es estrictamente válida en un intervalo amplio de temperatura a causa de la supuesta constancia de ΔH_v. Cuando hay datos disponibles de la variación de ΔH_v con la temperatura, es posible integrar (81) para hallar una mayor concordancia con la experiencia y en un intervalo de temperatura mucho más amplio. Cuando no hay disponibles tales datos los de presión de vapor-temperatura van correlacionados en ecuaciones empíricas de forma

$$\log P = A - \frac{B}{T} + C \log T + DT + \cdots \tag{84}$$

donde A, B, C y D son constantes.

EL PUNTO DE EBULLICION DE LOS LIQUIDOS

El punto de ebullición *normal* de un líquido, es la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a 760 mm Hg ó 1 atm. Sin embargo, un líquido puede hervir a cualquier temperatura que varía entre su punto de

congelación y la temperatura crítica simplemente al elevar o hacer descender la presión externa que actúa sobre el mismo. Por esa razón, es posible establecer en general que el punto de ebullición de un líquido. es la temperatura a la cual su presión de vapor iguala la externa ejercida sobre su superficie. El punto de ebullición, se caracteriza por la formación de burbujas de vapor dentro del líquido, que se elevan y escapan a la fase de vapor.

El cambio en el punto de ebullición producido por una variación de presión se calcula con ayuda de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Si se conoce ΔH_v de un líquido y si T_1 es su punto de ebullición a la presión P_1; T_2 el punto de ebullición a la presión P_2, se deduce inmediatamente a partir de la ecuación (83). Si no conocemos ΔH_v puede evaluarse con *la regla de Trouton* que establece

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = \text{constante} \tag{85}$$

es decir *la relación del calor molar de vaporización de un líquido al de su punto normal de ebullición en la escala absoluta, es la misma para todos los líquidos.*

TABLA 6–3. Las constantes de Trouton de los líquidos

Líquido	ΔH_v en el punto de ebullición (cal mol^{-1})	P. ebullición normal (°K)	Constante de Trouton
Nitrógeno	1,338	77.4	17.3
Oxígeno	1,636	90.2	18.1
Amoníaco	5,570	239.8	23.2
Eter etílico	6,220	307.8	20.2
Acetona	7,230	329.4	21.9
Acetato metílico	7,270	330.5	22.0
Cloroformo	7,040	334.4	21.0
n-hexano	6,850	341.9	20.0
Tetracloruro de carbono	7,140	350.0	20.4
Benceno	7,350	353.3	20.8
Nitrobenceno	9,660	484.1	20.0
Mercurio	14,200	629.8	22.5
Zinc	23,700	1,180	20.1
Hidrógeno	216	20.5	10.5
Acido fórmico	5,520	374.0	14.8
Acido acético	5,810	391.3	14.8
Agua	9,710	373.2	26.0
Alcohol propílico-*n*	9,880	370.4	26.7
Alcohol etílico	9,410	351.6	26.8
Bismuto	46,100	1,723	26.8
Estaño	77,700	2,533	30.7

Otra forma de establecer la regla es que la entropía de vaporización de todos los líquidos en sus puntos normales de ebullición es una constante. Cuando se expresa ΔH_v en calorías por mol y T en grados K se obtiene que el valor de la constante es 21. Esta regla es aproximada como se observa en la tabla 6-3. Se mantiene bastante bien para los líquidos mostrados en la primera sección de la tabla, pero las constantes son bajas para el hidrógeno y los ácidos, y elevadas para el agua, los alcoholes y algunos metales.

PRESION DE SUBLIMACION DE LOS SOLIDOS

Muchos sólidos presentan una presión de vapor discernible y medible. La presión de vapor de equilibrio de un sólido, conocida como presión de sublimación, es totalmente análoga a la de vapor saturado de un líquido. Para cualquier sólido dado la presión de vapor es constante a cierta temperatura establecida, y el proceso va acompañado de una absorción de calor llamada de sublimación ΔH_s, y por un cambio de volumen $\Delta V_s = V_g - V_s$, donde V_s es el volumen molar del sólido, que si lo suponemos despreciable en relación con V_g y también que el vapor se comporta como un gas ideal, entonces la variación de la presión de sublimación de un sólido con la temperatura está dada de nuevo por la ecuación de Clausius Clapeyron. Ahora T es la temperatura de sublimación y ΔH_s es el cambio térmico. En las sublimaciones esta ecuación se maneja lo mismo que en las vaporizaciones, e iguales tipos de información se obtienen a partir de las ecuaciones como para los procesos de vaporización.

A una temperatura dada, la sublimación de un sólido es equivalente a la fusión del sólido y la vaporización del líquido que resulta. Como ΔH en un proceso es independiente del camino, encontraremos que a una temperatura T

$$\Delta H_s = \Delta H_f + \Delta H_v \tag{86}$$

de aquí, cuando cualquiera de estas dos cantidades se conocen, es posible calcular la tercera mediante la ecuación (86).

REFERENCIAS

Véase las señaladas al final de los Capítulos 3 y 4. También 1. A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1959. Capítulos 7, 8 y 9.

PROBLEMAS

1. El volumen molar del $C_6H_6(l)$ es 88.9 cc a 20°C y una atm de presión. Suponiendo que el volumen es constante hallar ΔF y ΔA en la compresión de un mol de líquido desde una a cien atmósferas.

Respuesta: $\Delta F = 213$ cal mol^{-1}; $\Delta A = 0$.

2. Dos moles de un gas ideal se comprimen isotérmica y reversiblemente a 100°C desde una presión de 10 a 25 atm. (a) Hállese los valores de ΔF y ΔA en este proceso. (b) ¿Cuáles son los valores de ΔE, ΔH, ΔS, q y w para este proceso?

Respuesta: (a) $\Delta F = 1{,}359$ cal.

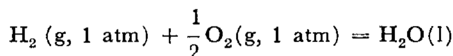
3. Tres moles de un gas ideal se expanden libremente a 300°K desde un volumen de 100 a otro de 1,000 litros. (a) ¿Cuáles son los valores de ΔF y ΔA en este proceso. (b) ¿Cuáles son los valores de $\Delta E, \Delta H$, ΔS, q y w?

4. Cierto gas obedece a la ecuación

$$PV_m = RT + a_1P + a_2P^2$$

donde V_m es el volumen molar y a_1 y a_2 son constantes dependientes únicamente de la temperatura. ¿Cuál será la expresión de ΔF y ΔA cuando un mol de gas se comprime desde P_1 a P_2 a la temperatura T?

5. Calcular la diferencia en calorías entre ΔF y ΔA a 25°C de la reacción



$$H_2\,(g,\ 1\ atm) + \frac{1}{2}O_2(g,\ 1\ atm) = H_2O(l)$$

Respuesta: $\Delta F - \Delta A = -888$ cal.

6. En cierto proceso $\Delta F = -12{,}000$ cal y $\Delta H = -17{,}500$ a 400°K. Hallar para este proceso a esta temperatura ΔS, $[\partial(\Delta F)/\partial T]_P$ y $[\partial(\Delta A)/\partial T]_V$.

7. Suponiendo que el proceso mencionado en el problema 6 se lleva a cabo reversiblemente. ¿Cuánto calor se desprende en el mismo?

8. En cierta reacción $\Delta F = 13{,}580 + 16.1\ T \log_{10} T - 72.59\ T$. Hallar ΔS y ΔH de la reacción a 25°C. *Respuesta:* $\Delta S = 25.74$ ue; $\Delta H = 11{,}490$ cal.

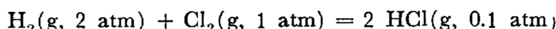
9. En la reacción $H_2O(l) = H_2O(g,\ 23.76\ mm\ Hg)$ $\Delta F_{25°C} = 0$. Suponiendo que el vapor de agua se comporta como un gas ideal, hállese ΔF a 25°C en la reacción



$$H_2O(l) = H_2O(g,\ 1\ atm)$$

Respuesta: $\Delta F = 2{,}050$ cal.

10. En la reacción $H_2(g,\ 1\ atm) + Cl_2(g,\ 1\ atm) = 2\ HCl(g,\ 1\ atm)$ ΔF a 25°C es $-45{,}400$ cal. Hállese ΔF del proceso siguiente:



$$H_2(g,\ 2\ atm) + Cl_2(g,\ 1\ atm) = 2\ HCl(g,\ 0.1\ atm)$$

11. Para cierto gas el cambio de volumen como una función de la presión, está dado por $\Delta V = a_1 + a_2P$, donde a_1 y a_2 son constantes que dependen sólo de la temperatura. ¿Cuál será el cambio de energía libre, cuando a T constante varía la presión desde P_1 a P_2?

12. A -50°C los volúmenes molares del $N_2(g)$ a diversas presiones son los siguientes:

P (atm)	V (l/mol)
1	18.28
20	0.890
40	0.434
60	0.284
100	0.167
200	0.0879
300	0.0671
400	0.0579
500	0.0526

Determinar los coeficientes de actividad del gas a 100, 200 y 500 atm.

13. Usando la tabla 6-1, hallar ΔF en la compresión isotérmica de 1 mol de $H_2(g)$ desde 50 a 500 atm a 100°C. Comparar el resultado con el valor obtenido al suponer que $H_2(g)$ se comporta como un gas ideal.

14. Cierto gas a una temperatura T obedece la relación $PV = RT + BP + CP^2$ Deducir la expresión $\ln \gamma$ del gas como función de P a dicha temperatura.

15. Si en el problema 14, $T = 223.20°K$, $B = -3.69 \times 10^{-2}$ y $C = 1.79 \times 10^{-4}$ para un volumen dado en litros y la presión en atmósferas. ¿Cuál será el coeficiente de actividad del gas a un valor de la presión de $P = 100$ atm?

Respuesta: $\gamma = 0.858$.

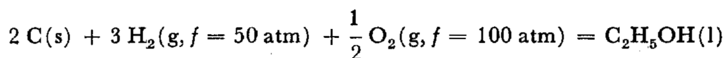
16. De los datos señalados en el problema 1, calcular la actividad del $C_6H_6(l)$ a 20°C y 100 atm de presión.

17. Derivar la expresión de la variación de actividad con la temperatura a presión constante.

18. La energía libre de formación tipo del $H_2O(l)$ a 25°C es $-56{,}690$ calorías. Hallar la energía libre de formación de H_2O a 25°C a partir del H_2 a la presión parcial de 0.01 atm y O_2 a la presión parcial de 0.25 atm.

Respuesta: $\Delta F = -53{,}550$ cal.

19. En la formación del $C_2H_5OH(l)$ $\Delta F^0_{25°C} = -41{,}770$ cal. Hallar ΔF a 25°C para la reacción



$$2\,C(s) + 3\,H_2(g, f = 50\text{ atm}) + \frac{1}{2}O_2(g, f = 100\text{ atm}) = C_2H_5OH(l)$$

20. Deducir el criterio de equilibrio bajo las siguientes condiciones:

(a) Cuando son constantes H y P

(b) Cuando son constantes S y V

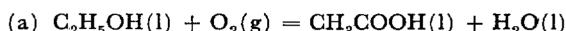
(c) Cuando son constantes S y P

21. Hallar el criterio de equilibrio en las condiciones siguientes:

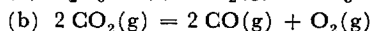
(a) Cuando S y E son constantes

(b) Cuando son constantes S y H

22. Teniendo en cuenta los datos de la tabla 6–2, calcular ΔF^0 a 25°C de las reacciones siguientes:



(a) $C_2H_5OH(l) + O_2(g) = CH_3COOH(l) + H_2O(l)$



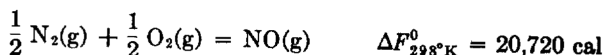
(b) $2\,CO_2(g) = 2\,CO(g) + O_2(g)$

¿Cuál de ellas es espontánea en la forma en que se encuentra escrita, en el estado tipo?

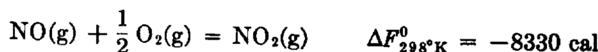
Respuesta: (a) $\Delta F^0 = -108{,}720$ cal.

23. Utilizando las entropías absolutas de la tabla 5–2, calcular el valor de ΔH^0 a 25°C correspondiente a las reacciones del problema precedente.

24. Teniendo en cuenta la serie de reacciones que se dan a continuación, hallar la energía libre de formación del $N_2O_4(g)$ a 25°C:



$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = NO(g) \qquad \Delta F^0_{298°K} = 20{,}720 \text{ cal}$$

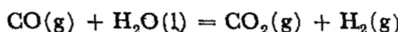


$$NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = NO_2(g) \qquad \Delta F^0_{298°K} = -8330 \text{ cal}$$



$$2\,NO_2(g) = N_2O_4(g) \qquad \Delta F^0_{298°K} = -1380 \text{ cal}$$

25. A partir de las entropías absolutas y los calores de formación correspondientes, hallar la variación de energía libre a 25°C de la reacción:



$$CO(g) + H_2O(l) = CO_2(g) + H_2(g)$$

26. En la sublimación del Au(s) = Au(g) $\Delta H^0_{298.2°K} = 90{,}500$ cal/mol y $\Delta F^0_{298.2°K} = 81{,}000$ cal/mol. Además,

$$\text{Au(g)}: \quad C_p = 5.00 \text{ cal mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}$$
$$\text{Au(s)}: \quad C_p = 5.61 + 1.44 \times 10^{-3}\, T \text{ cal mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}$$

Con estos datos hallar la expresión de ΔF^0 en función de T.

Respuesta: $\Delta F^0 = 90{,}740 + 1.40\, T \log_{10} T - 36.23\, T + 0.72 \times 10^{-3}\, T^2$.

27. En la reacción $MoS_2(s) + 2\,H_2(g) = Mo(s) + 2\,H_2S(g)$ $\Delta H^0_{25°C} = 46{,}670$ calorías, $\Delta F^0_{25°C} = 38{,}460$ cal, y ΔC_p está dada por

$$\Delta C_p = -12.95 + 3.75 \times 10^{-3}\, T - \frac{0.503 \times 10^5}{T^2}$$

Deducir la expresión de ΔF^0 como una función de T.

28. En la reacción Cu(s) = Cu(g)

$$\Delta H^0 = 81{,}730 - 0.47\, T - 0.731 \times 10^{-3}\, T^2$$
$$\Delta S^0 = 34.94 - 1.08 \log_{10} T - 1.46 \times 10^{-3}\, T$$

Hallar una expresión de ΔF^0 como función de T.

29. En la reacción $FeCO_3(s) = FeO(s) + CO_2(g)$

$$\Delta F^0 = 18{,}660 - 14.42\, T \log_{10} T - 6.07\, T + 8.24 \times 10^{-3}\, T^2$$

Hallar ΔH^0 y ΔS^0 de esta reacción a 25°C.

Respuesta: $\Delta H^0 = 19{,}790$ cal/mol; $\Delta S^0 = 43.1$ ue.

30. Para la reacción $C(s, \text{grafito}) + S_2(g) = CS_2(g)$

$$\Delta F^0 = -5{,}040 - 7.67\, T \log_{10} T + 1.51 \times 10^{-3}\, T^2 + \frac{1.106 \times 10^5}{T} + 21.58\, T$$

Además,

$$\text{C(s, grafito)}: \quad C_p = 2.673 + 2.617 \times 10^{-3}\, T - \frac{1.169 \times 10^5}{T^2} \text{ cal mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}$$

$$CS_2(g): \quad C_p = 13.75 + 0.49 \times 10^{-3}\, T - \frac{3.38 \times 10^5}{T^2} \text{ cal mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}$$

Con estos datos hállese la ecuación C_p para $S_2(g)$ en función de la temperatura.

31. En la reacción $A_2(g) + 2B(s) = 2AB(g)$, ΔF^0 está dada por

$$\Delta F^0 = A + BT \ln T + CT + DT^2$$

Hallar las expresiones de (a) ΔA^0, (b) ΔH^0, (c) ΔE^0, (d) ΔS^0, (e) ΔC^0_p y (f) ΔC^0_v en función de la temperatura.

32. Las densidades del Hg líquido y sólido son 13.70 y 14.19 g/cc respectivamente en el punto de fusión, −38.87°C. El calor de fusión es 566 cal/átomo g. Hallar el cambio del punto de fusión por variación de la presión.

Respuesta: 0.0051°C/atm.

33. El *m*-dinitrobenceno funde a 89.8°C bajo una presión de 1 atm, y a 114.8°C bajo una presión de 968 atm. Si el calor de fusión es 24.7 cal/g. ¿Cuál es el cambio de volumen en la fusión?

34. El calor de fusión del hielo es de 79.7 cal/g a 0°C. Las densidades del hielo y del agua a esa temperatura son 0.9168 y 0.9999 g/cc, respectivamente. Calcular el punto de fusión del hielo a 325 atm de presión, y comparar la respuesta con el valor observado que es de −2.5°C.

35. El nitrato de amonio sufre una transformación a 125.5°C y 1 atm, y otra a 135.0°C y 1,000 atm de presión. La forma estable a temperaturas elevadas, tiene un volumen promedio de 0.0126 cc/g mayor que la otra modificación para el intervalo de presión estudiado. A partir de estos datos calcular el calor de transición.

Respuesta: 1,040 cal/mol.

36. El AgI existe en dos formas α y β, que están en equilibrio a 146.5°C y 1 atm de presión. En el cambio de α a β $\Delta H_t = 1{,}530$ cal/mol, mientras que $\Delta V = -2.2$ cc/mol. Hallar la presión a la cual la temperatura de transición es 145.0°C.

37. En la medición de la presión de vapor de un líquido, por medio del isoteniscopio, se encontró que la altura del Hg en el manómetro es de 53.32 cm a 40°C y 39.40 cm a 55°C. La presión barométrica fue de 741 mm. ¿Cuál es la presión de vapor del líquido a las dos temperaturas?

38. En la medición de la presión de vapor del etanol, por el método de saturación del gas, se obtuvieron los datos siguientes:

Volumen del N_2 a 740 mm y 30°C = 5.6 litros
Presión barométrica = 740 mm
Temperatura = 30°C
Pérdida de peso del alcohol = 1.193 g

Hallar la presión de vapor del etanol a 30°C. *Respuesta:* 78.2 mm de Hg.

39. En el punto normal de ebullición, 61.5°C, el calor de vaporización del $CHCl_3$ es 59.0 cal/g. Suponiendo que el vapor se comporta como un gas ideal, y que el volumen del líquido es despreciable comparado con el del vapor, ¿cuál es el valor de ΔE por mol en el proceso de vaporización?

40. La presión de vapor del etanol es de 135.3 mm a 40°C y 542.5 mm a 70°C. Calcular el calor molar de vaporización y la presión de vapor del etanol a 50°C.

Respuesta: $\Delta H_v = 9{,}880$ cal/mol; $P_{50°C} = 221.0$ mm.

41. El calor de vaporización del éter etílico es 83.9 cal/g mientras que su presión de vapor a 30°C es 647.3 mm. ¿Cuál será la presión de vapor a 0°C?

42. La presión de vapor del CH_3Cl entre −47 y −10°C se representa por la ecuación:

$$\log_{10} P_{mm} = \frac{-1{,}149}{T} + 7.481$$

¿Cuál es el calor de vaporización de este líquido en calorías por gramo?

Respuesta: 104.1 cal/g.

43. Un líquido hierve a 120°C bajo una presión de 725 mm. Su calor de vaporización molar es de 8,200 cal/mol. Calcular el punto normal de ebullición del líquido.

44. El punto normal de ebullición del C_6H_5Br es 156.15°C. Utilizando la regla de Trouton, hallar la presión de vapor a 100°C, y compararla con la observada que es de 141.1 mm.

45. El CCl_4 exhibe las siguientes presiones de vapor a las temperaturas indicadas:

t (°C)	30	50	70	100
P (mm Hg)	142.3	314.4	621.1	1,463.0

Establecer una ecuación que nos dé el $\log_{10} P$ como una función de la temperatura.

46. Beattie y Marple [*J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1450 (1950)] dan la ecuación siguiente de la presión de vapor del buteno-1 como una función de la temperatura entre −75 y 125°C:

$$\log_{10} P\ (\text{atm}) = 5.475462 - \frac{1343.516}{T} - 167.515 \times 10^{-5}\, T$$

Hallar: (a) La expresión de ΔH_v en función de la temperatura; (b) ΔH_v a 300°K; (c) el punto normal de ebullición del líquido.

Respuesta: (c) 267°K.

47. El calor de vaporización de cierto líquido como función de la temperatura está dado por la relación

$$\Delta H_v = a + bT + cT^2$$

donde a, b y c son constantes. ¿Cuál será la expresión de $\ln P$ como función de T?

48. Para medir el calor de vaporización de un líquido, calorimétricamente se pasaron 13.5200 g de vapor desde su estado líquido, inicialmente a 45.35°C al interior de un calorímetro y se condensaron aquí. Durante el proceso, la temperatura del calorímetro se elevó desde 25.015 a 26.525°C. Si la capacidad calorífica del calorímetro es 453.25 cal/grado, y el calor específico del vapor es de 0.180 caloría gramo^{-1} grado^{-1}. ¿Cuál es el calor de vaporización del líquido en calorías gramo?

Respuesta: 47.1 calorías/gramo.

49. La presión de vapor del CO_2 sólido es de 76.7 mm a −103°C, y 1 atm a −78.5°C. Calcular el calor de sublimación del CO_2.

Respuesta: 6,160 cal/mol.

50. A 630°K el calor de sublimación del $ZrBr_4$ es 25,800 cal/mol, mientras que la presión de vapor es de 1 atm. ¿Cuál es la presión de sublimación a 700°K?

51. A 0°C el calor de sublimación del hielo es de 675.7 cal/g, mientras que el calor de vaporización del agua es 595.9 cal/g. Calcular la velocidad del cambio de la presión de vapor con la temperatura del agua y del hielo a 0°C. A esta temperatura la presión de vapor del agua es de 4.58 mm de Hg.

52. El hielo está en equilibrio con el agua líquida exenta de aire a 0.0023°C bajo una presión de 1 atm, mientras que bajo la presión de su propio vapor, el punto de fusión es 0.0075°C más elevado. Utilizando los datos dados en la tabla del problema 34, hallar la presión de sublimación del hielo.

53. La presión de sublimación del N_2O viene dada por la relación

$$\log_{10} P_{atm} = \frac{-1{,}294}{T} + 1.405 \log_{10} T - 0.0051\, T + 4.800$$

Hallar la expresión del calor de sublimación de dicho compuesto en función de la temperatura.

54. La presión de vapor del arsénico líquido viene dada por la ecuación

$$\log_{10} P_{mm} = \frac{-2{,}460}{T} + 6.69$$

y la del arsénico sólido por

$$\log_{10} P_{mm} = \frac{-6{,}947}{T} + 10.8$$

Hallar la temperatura a la cual las dos formas del As tienen igual presión de vapor. ¿Cuál es el valor de dicha presión?

55. Para cierto líquido, el calor de vaporización es $\Delta H_v = 13{,}500 - 10.0\, T$ calorías/mol mientras que el punto de ebullición normal es 400°K. Suponiendo que el vapor se comporta como un gas ideal, hallar en el proceso de vaporización a 400°K: (a) ΔH, (b) ΔS, (c) ΔF, (d) ΔF^0, (e) q, (f) w, (g) ΔE, (h) ΔA, (i) ΔC_p y (j) ΔC_v.

7

EQUILIBRIO QUIMICO

Es un hecho familiar bien establecido, que muchas reacciones no finalizan, sino que proceden hasta cierto punto y se detienen, dejando con frecuencia cantidades considerables de reactivos inalterados. Bajo un conjunto de condiciones dadas de temperatura, presión y concentración, el punto en el cual una reacción particular parece detenerse es siempre el mismo; es decir, existe en este punto entre las concentraciones de los diversos reactivos y productos una relación fija definida.

Cuando una reacción alcanza este estado, se dice que se encuentra en *equilibrio,* que no debe considerarse como aquél en que cesa todo movimiento, sino que es más provechoso considerarlo como un estado en el cual la *velocidad* con que desaparecen los reactivos originando productos es exactamente igual a la de interacción de los productos que restablecen las sustancias reaccionantes.

Bajo estas condiciones no hay una transformación perceptible en el sistema, y el resultado final es un estado *aparente* de reposo completo. Este equilibrio se designa como *dinámico,* en contraste con el *estático* donde no hay movimiento alguno. Todos los equilibrios físicos y químicos entre estados se consideran de naturaleza dinámica.

Los equilibrios químicos se clasifican en dos grupos, esto es, *a)* los *homogéneos* y b) *heterogéneos.* Los primeros son los que se establecen en un sistema en el cual sólo existe una fase, como por ejemplo, aquellos sistemas que contienen gases únicamente, o una sola fase líquida o sólida. Por otro lado, un equilibrio heterogéneo, es aquél establecido en un siste-

ma con más de una fase, como el que existen entre un sólido y un gas, líquido y gas, o sólido y sólido.

LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO TERMODINAMICO

En una reacción, tal como



$$\alpha A + bB + \cdots = cC + dD + \cdots \tag{1}$$

el cambio de energía libre, ΔF, a cualquier temperatura T, está dada por la isoterma de reacción, ecuación (64), que se estableció en el último capítulo, es decir,

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d \cdots}{a_A^\alpha a_B^b \cdots} \right) \tag{2}$$

Las actividades señaladas son las de los productos al final de la reacción y las de los reactivos al comienzo de la misma. Sin embargo, hemos visto en el último capítulo que el criterio de equilibrio es que $\Delta F = 0$ a presión y temperatura constante. De aquí, que en el equilibrio la ecuación (2) se transforma en

$$0 = \Delta F^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d \cdots}{a_A^\alpha a_B^b \cdots} \right)$$

y

$$\Delta F^0 = -RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d \cdots}{a_A^\alpha a_B^b \cdots} \right) \tag{3}$$

Las actividades son ahora las de los reactivos y productos en *equilibrio*. Como a cierta temperatura ΔF^0, el cambio de energía libre en el estado tipo es una constante para una reacción dada, se sigue que la relación de actividades en la ecuación (3) debe ser también constante, es decir,

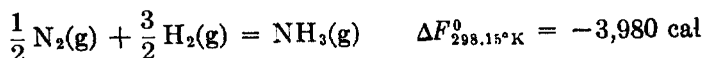
$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d \cdots}{a_A^\alpha a_B^b \cdots} \tag{4}$$

y la ecuación (3) puede escribirse así:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_a \tag{5}$$

La ecuación (4) define a K_a, la *constante de equilibrio termodinámico* de la reacción. También nos enseña que la relación de actividades indicada de productos y reactivos en el equilibrio debe ser *constante e independiente de todos los factores excepto de la temperatura.* De nuevo, la ecuación (5) relaciona directamente la constante de equilibrio termodinámico de la reacción a una temperatura T con el cambio de energía libre en el estado tipo para la reacción, y por esa razón, permite el cálculo de K_a a partir de ΔF^0 y viceversa. Esta ecuación de gran importancia, simplifica el cálcu-

lo de la variación de energía libre, y permite la predicción de conducta de las reacciones químicas bajo diferentes condiciones sin recurrir a la experimentación directa. Así hemos visto en el último capítulo que para la reacción



$$\frac{1}{2}\,N_2(g) + \frac{3}{2}\,H_2(g) = NH_3(g) \qquad \Delta F^0_{298.15°K} = -3{,}980 \text{ cal}$$

Por medio de la ecuación (5), hallamos para la constante de equilibrio a 298.15°K, que

$$\begin{aligned}\log_{10} K_a &= -\frac{\Delta F^0}{2.303\,RT}\\ &= \frac{3980}{2.303 \times 1.987 \times 298.15}\\ &= 2.917\\ K_a &= 826.1\end{aligned}$$

Al escribir la expresión de la constante de equilibrio *las actividades de los productos deben colocarse siempre en el numerador y las de los reactivos en el denominador.* La inversión de la relación nos da la constante de la reacción inversa; así, por ejemplo, como puede verse en la ecuación (4), las dos constantes están relacionadas recíprocamente entre sí, es decir,

$$K_{\text{reacción directa}} = \frac{1}{K_{\text{reacción inversa}}} \qquad \textbf{(6)}$$

K_p Y K_c EN LAS REACCIONES GASEOSAS

Antes de seguir es necesario relacionar las constantes de equilibrio termodinámico con las cantidades medibles experimentalmente, como son las presiones parciales de los reactivos y productos en el equilibrio en el caso de las reacciones gaseosas, y concentraciones para las reacciones en solución. Aquí discutiremos las reacciones que involucran a los gases únicamente, o gases y fases puras condensadas. Los equilibrios en las soluciones no electrolíticas se estudiarán en el siguiente capítulo y los iónicos en el capítulo 11.

Vimos en el último capítulo que la actividad de un gas puro es idéntica con la fugacidad y está dada por $a = P\gamma$, donde P es la presión del gas y γ su coeficiente de actividad. La relación correspondiente para un gas en una mezcla de ellos está dada por la regla de la *fugacidad de Lewis,* que establece que la *actividad de un gas cualquiera en una mezcla es igual a su presión parcial multiplicada por el coeficiente de actividad del gas puro a la presión total de la mezcla.* De acuerdo con esta regla, para una especie gaseosa cualquiera i en una mezcla se cumple

$$a_i = P_i\gamma_i \qquad \textbf{(7a)}$$

$$= N_iP_t\gamma_i \qquad \textbf{(7b)}$$

donde N_i es la fracción molar de i, P_t es la presión total del gas de la mezcla y γ_i es el coeficiente de actividad del componente i puro a la presión P_t.

Cuando la ecuación (7a) se introduce en la (4), resulta entonces para K_a de una reacción gaseosa en equilibrio

$$K_a = \frac{(P_C\gamma_C)^c(P_D\gamma_D)^d \cdots}{(P_A\gamma_A)^a(P_B\gamma_B)^b \cdots} = \left(\frac{P_C^c P_D^d \cdots}{P_A^a P_B^b \cdots}\right)\left(\frac{\gamma_C^c \gamma_D^d \cdots}{\gamma_A^a \gamma_B^b \cdots}\right) \tag{8}$$

El primer término de la derecha en la ecuación (8) se puede representar por K_p, es decir:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d \cdots}{P_A^a P_B^b \cdots} \tag{9}$$

y el segundo término por K_γ, donde

$$K_\gamma = \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d \cdots}{\gamma_A^a \gamma_B^b \cdots} \tag{10}$$

Con estas definiciones, la ecuación (8) resulta:

$$K_a = K_p K_\gamma \tag{11}$$

K_p es la *constante de presiones de equilibrio de una reacción;* para evaluarla, podemos usar cualquier unidad de presión. Sin embargo, para la sustitución en las ecuaciones (11) y (5), las presiones deben expresarse en atmósferas.

En la ecuación (11), K_a es una constante verdadera para una reacción a una temperatura dada. Por otra parte, K_γ es una cantidad cuya magnitud depende de los gases involucrados y de la presión. En gases ideales, o en los reales a presión cero, $\gamma = 1$ y, de aquí, $K_\gamma = 1$. Bajo estas condiciones, $K_a = K_p$, es decir, ambas constantes son iguales. En gases no ideales, a presiones mayores que cero, los valores de γ se desvían de la unidad y lo mismo sucede con K_γ; de hecho, para una reacción dada, el valor de K_γ está determinado por la presión total del sistema y variará a medida que cambie esta última. Por lo tanto, se sigue de la ecuación (11) que, mientras que para una reacción y temperatura dadas K_a es una verdadera constante, K_p puede no serlo sino una función de la presión total de equilibrio.

Los límites dentro de los cuales las presiones son reemplazables por las actividades, se han discutido en el capítulo precedente. En general, es posible establecer que K_p es aproximadamente igual que K_a a presiones totales bajas. Como la mayoría de los ejemplos de equilibrio que citaremos comprenden gases en las condiciones acabadas de señalar, procederemos bajo la suposición de que K_a es sinónimo de K_p.

Aunque los equilibrios que comprenden gases se formulan más frecuentemente en función de las presiones parciales para dar K_p, también se expresan con frecuencia en término de las concentraciones, de esta manera:

$$K_c = \frac{C_C^c C_D^d \cdots}{C_A^a C_B^b \cdots} \tag{12}$$

donde K_c es la constante de equilibrio de las concentraciones. Los valores de K_p y K_c así obtenidas para una reacción dada son generalmente distintas numéricamente, pero es fácil lograr una relación entre ellas a cualquier temperatura T si consideramos que los gases involucrados se comportan de manera ideal. En este caso se cumple que $P = (n/V)RT = CRT$, y al sustituir esta relación en la ecuación (9),

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{C_C^c(RT)^c C_D^d(RT)^d \cdots}{C_A^a(RT)^a\, C_B^b(RT)^b \cdots} \\ &= \left(\frac{C_C^c C_D^d \cdots}{C_A^a C_B^b \cdots}\right) \frac{(RT)^{c+d+\cdots}}{(RT)^{a+b+\cdots}} \\ &= K_c(RT)^{(c+d+\cdots)-(a+b+\cdots)} \end{aligned} \tag{13}$$

Pero $(c + d + \cdots) - (a + b + \cdots)$ representa el cambio en el número total de moles de los productos gaseosos y de los reactivos durante la reacción. Si designamos a esta diferencia por Δn_g, obtendremos la siguiente relación entre las dos constantes:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n_g} \tag{14}$$

Resulta claro, de la ecuación (14), que $K_p = K_c$, sólo cuando $\Delta n_g = 0$; es decir, cuando no hay cambio de volumen en la reacción, y cuando lo hay, $K_p \neq K_c$. Cuando hay un incremento de volumen en la reacción, Δn_g es positivo y K_p es numéricamente mayor que K_c. Si Δn_g es negativo, hay una disminución de volumen y K_p es menor que K_c. Usando la ecuación (14), R debe expresarse en las mismas unidades en que lo están las presiones y volúmenes involucrados en K_p y K_c.

PROPIEDADES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

A causa de la importancia fundamental de los cálculos del equilibrio, no está de más recapitular y recalcar las propiedades de la constante de equilibrio de una reacción. En la siguiente discusión supondremos que K_p ó K_c son verdaderas constantes en una reacción.

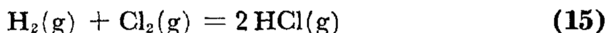
Primero, el principio de la constante es válido sólo en este punto *de equilibrio*. No se aplica a las concentraciones posibles de hallar en un sistema en reacción sino únicamente en el equilibrio verdadero, y a menos que se reemplacen en las ecuaciones (9) ó (12) las concentraciones co-

rrespondientes al punto de equilibrio, no cabe esperar obtener valores de las constantes.

Repetimos que la constante de equilibrio de una reacción a una temperatura fija, es independiente de la concentración o presión para todas las concentraciones o presiones. Además, su variación respecto a la temperatura es predecible termodinámicamente.

La magnitud de la constante determina la extensión a la cual procederá una reacción particular bajo condiciones establecidas. Un valor grande de K_p ó K_c señala que el numerador de la expresión de la constante lo es en comparación con el denominador, es decir, que las concentraciones de los productos son mayores que la de los reactivos, y que la reacción favorece la formación de los productos. Por otra parte, cuando K_p ó K_c son pequeñas, las concentraciones de los reactivos son grandes en comparación con las de los productos y todo indica que la reacción no procederá en cantidad apreciable bajo las condiciones señaladas.

Además, la constante de equilibrio define *cuantitativamente* el efecto de las concentraciones de los reactivos y productos sobre la extensión de la reacción. La manera de calcular tales efectos, se discutirá después en este capítulo. Por ahora deduciremos cualitativamente algunas conclusiones de validez general. Con este propósito consideremos la reacción siguiente:



$$H_2(g) + Cl_2(g) = 2\,HCl(g) \qquad \textbf{(15)}$$

cuya constante de equilibrio viene dada por:

$$\frac{P^2_{HCl}}{P_{H_2}P_{Cl_2}} = K_p \qquad \textbf{(16)}$$

Como K_p no varía con la presión, la relación entre los valores parciales de las presiones del H_2, Cl_2 y HCl, en la ecuación (16), deben permanecer constantes bajo cualquier condición a una temperatura establecida. Si añadimos ahora hidrógeno a una mezcla de los tres gases, la presión de este gas se incrementa, y la relación entre las presiones parciales dada por la ecuación (16) se modifica. Para acomodar el hidrógeno añadido sin alterar la constancia de K_p, debe disminuir la presión del gas cloro, mientras que la del cloruro de hidrógeno debe aumentar, lo cual debe verificarse por una nueva interacción del hidrógeno y cloro para formar cloruro de hidrógeno, y el proceso continuará hasta que se restablece el valor de K_p y los gases se encuentran de nuevo en equilibrio. Igual efecto se produce al agregar cloro. Por el contrario, la adición de cloruro de hidrógeno aumenta el numerador y, por lo tanto, el denominador debe también aumentar, si se preserva la constancia de K_p. Esta vez, el ajuste se logra por disociación del HCl en H_2 y Cl_2 hasta el restablecimiento del equilibrio y K_p regresa a su valor constante.

De esta conducta de una mezcla en equilibrio, cuando se adiciona a la misma un exceso de reactivos o productos, es posible sacar las dos conclusiones siguientes:

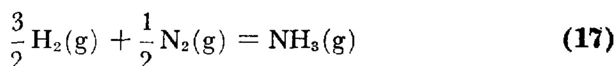
1. La presencia de un exceso de alguno de los reactivos tiende a desplazar una reacción hacia una eliminación más completa de aquéllos que no se encuentran en exceso.
2. La presencia inicial de los productos disminuye la proporción de conversión de reactivos a productos.

EL EQUILIBRIO EN SISTEMAS DE GASES

Se han realizado muchos estudios experimentales directos de equilibrios de gases, y a continuación se discuten con detalle algunos ejemplos indicando los métodos utilizados, así como la aplicación de las constantes de equilibrio.

EL EQUILIBRIO DEL AMONIACO

El equilibrio



$$\frac{3}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}N_2(g) = NH_3(g) \qquad \textbf{(17)}$$

ha sido estudiado muy extensamente por Haber y sus colaboradores; Nernst y Jellinek y más recientemente por Larson y Dodge.[1] Este último investigador hacía pasar una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, en la relación de volumen de 1 : 3 por una espiral de hierro sumergida en un baño a temperatura constante. Para acelerar el logro del equilibrio, la espiral era recubierta con hierro muy dividido, que actuaba como un catalizador, es decir, esa sustancia aceleraba la consecución del estado de equilibrio sin modificarlo. Se analizaba, a continuación los gases de salida, es decir el nitrógeno, hidrógeno y amoníaco, a fin de determinar la composición de la mezcla. Para comprobar sus resultados y tener la seguridad de haber alcanzado el verdadero equilibrio, Larson y Dodge procedieron a obtenerlo a partir del amoníaco, que hacían pasar por la espiral metálica junto con mezclas de nitrógeno e hidrógeno. La tabla 7-1 muestra algunos de sus resultados. La primera columna nos da la presión total de equilibrio, la segunda el porcentaje de amoníaco hallado en la mezcla de equilibrio a cada presión total y 350°C, mientras que la tercera proporciona el valor de K_p calculado por la ecuación:

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}P_{N_2}^{1/2}} \qquad \textbf{(18)}$$

[1] Larson y Dodge, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 2918 (1923).

TABLA 7–1. Constantes de equilibrio para la formación del amoníaco

Presión total en atmósferas	$t = 350°C$		$t = 400°C$		$t = 450°C$	
	% NH_3	K_p	% NH_3	K_p	% NH_3	K_p
10	7.35	0.0266	3.85	0.0129	2.04	0.00659
30	17.80	0.0273	10.09	0.0129	5.80	0.00676
50	25.11	0.0278	15.11	0.0130	9.17	0.00690

Las restantes columnas nos dan a 400°C y 450°C, una información semejante. A partir del porcentaje del amoníaco en equilibrio a una presión total P, se calcula K_p con ayuda de la Ley de Dalton de las presiones parciales. Si tomamos como datos una presión de 30 atm y 400°C vemos que el porcentaje de amoníaco en el equilibrio es de 10.09, y por lo tanto la presión parcial de este gas es

$$P_{NH_3} = 30 \times 0.1009 = 3.03 \text{ atm}$$

La presión del hidrógeno más la del nitrógeno es por tanto

$$P_{H_2} + P_{N_2} = 30.00 - 3.03 = 26.97 \text{ atm}$$

Como el nitrógeno e hidrógeno están presentes en la relación de 1 : 3, tendremos:

$$P_{H_2} = \frac{3}{4} \times 26.97 = 20.22 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = \frac{1}{4} \times 26.97 = 6.75 \text{ atm}$$

y

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} P_{N_2}^{1/2}} = \frac{3.03}{(20.22)^{3/2}(6.75)^{1/2}} = 0.0129$$

La tabla 7-1 nos da una clara muestra de que se cumple la ecuación (18). Aunque la variación en la presión total es muy grande, de 10 a 50 atm incluso así K_p a cualquier *temperatura dada* es esencialmente constante. La presión total determina simplemente los porcentajes relativos del hidrógeno, nitrógeno y amoníaco presentes en el equilibrio pero no altera la constancia de K_p. Por otra parte, la variación de temperatura produce cambios significativos tanto en el porcentaje de amoníaco, como en la constante de equilibrio. A todas las presiones dadas, el incremento de temperatura actúa disminuyendo el rendimiento de amoníaco y de ahí que disminuye K_p.

EL PRINCIPIO DE LE CHATELIER-BRAUN

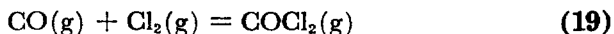
Para predecir cualitativamente el efecto de la variación de presión o de la temperatura sobre un sistema en equilibrio se hace uso del principio de Le Chatelier-Braun, que establece que *siempre que actúa una fuerza sobre un sistema en el estado de equilibrio, éste reaccionará en una dirección que tiende a contrarrestar la fuerza aplicada.* Así, si aplicamos presión a un sistema, la tendencia de la fuerza será la de disminuir el volumen, por tanto se produce una reacción en el sistema que favorece al volumen menor. En el equilibrio del amoníaco la combinación del nitrógeno e hidrógeno para formarlo se alcanza con una disminuición de volumen de tres a uno, y de aquí que según el principio de Le Chatelier-Braun podemos esperar que la formación del amoníaco se vea favorecida por un incremento de la presión total. Esto es lo que acontece en realidad como se ve en la tabla 7-1.

De nuevo cuando una reacción es endotérmica, es decir absorbe calor, la adición de éste la favorece y la reacción tendrá lugar más fácilmente a temperaturas elevadas. Por el contrario si es exotérmica, debemos esperar que la adición de calor tienda a inhibirla, y de aquí que a altas temperaturas tiende a proceder en sentido inverso.

Esta última forma de conducta se muestra en la reacción de síntesis del amoníaco. La tabla 7-1 señala, de acuerdo con la predicción de Le Chatelier-Braun, que la formación de amoníaco es mayor a temperatura más baja.

EL EQUILIBRIO DEL FOSGENO

La formación del fosgeno



$$CO(g) + Cl_2(g) = COCl_2(g) \qquad (19)$$

se ha estudiado detalladamente por Max Bodenstein y Heinrich Plaut [2] que usaron un método estático, a diferencia del flujo dinámico seguido por Larson y Dodge en el equilibrio del amoníaco. El aparato usado consta de un bulbo de reacción de vidrio, colocado en un cilindro calentado por un horno eléctrico, que se mantiene a temperatura constante. La parte superior del bulbo de vidrio, se conectó por un tubo capilar a los tanques de almacenamiento de los gases y a un manómetro de cuarzo especial. Todas las mediciones de presión se hicieron con este manómetro. Al comenzar el experimento se dejó entrar cloro, después monóxido de carbono y se anotó la presión de cada uno de ellos, e igual se hizo al establecerse el equilibrio.

[2] Bodenstein y Plaut, *Z. physik. Chem.* **110**, 399 (1924).

A partir de estas lecturas es fácil calcular K_p. En un experimento típico Bodenstein y Plaut hallaron que a 394.8°C para una presión inicial del gas cloro de 351.4 mm y una del dióxido de carbono de 342.0 mm, se obtendrá una presión total de equilibrio de 439.5 mm. Como el volumen durante toda la experiencia era constante, las presiones parciales eran directamente proporcionales al número de moles de cada constituyente presente, y de aquí, que podemos tratar directamente con estos datos. Si designamos ahora por x, el descenso de la presión parcial del cloro durante la experiencia, igual valor corresponde al del monóxido de carbono y la presión parcial del fosgeno formado será x también. Esta relación es clara teniendo en cuenta la ecuación (19), donde los dos gases reaccionan entre sí en la relación de uno a uno y producen un mol de fosgeno. De manera, que con las presiones parciales de los tres gases podemos escribir:

$$\begin{aligned} P_{Cl_2} &= 351.4 - x\text{mm} \\ P_{CO} &= 342.0 - x\text{mm} \\ P_{COCl_2} &= x\text{mm} \end{aligned}$$

La presión total en equilibrio debe ser la suma de estas presiones parciales y vale 439.5 mm como se halló en la experiencia. Por lo tanto

$$\begin{aligned} P &= P_{Cl_2} + P_{CO} + P_{COCl_2} = 439.5 \text{ mm} \\ &= (351.4 - x) + (342.0 - x) + x = 439.5 \text{ mm} \\ &= 693.4 - x = 439.5 \text{ mm} \\ x &= 693.4 - 439.5 = 253.9 \text{ mm} \end{aligned}$$

Al sustituir este valor de x en las expresiones de las presiones parciales encontramos:

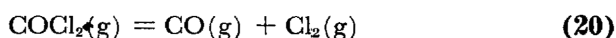
$$\begin{aligned} P_{Cl_2} &= 351.4 - 253.9 \\ &= 97.5 \text{ mm} = 0.128 \text{ atm} \\ P_{CO} &= 342.0 - 253.9 \\ &= 88.1 \text{ mm} = 0.116 \text{ atm} \\ P_{COCl_2} &= 253.9 \text{ mm} = 0.334 \text{ atm} \end{aligned}$$

De aquí, que a 394.8°C

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{P_{COCl_2}}{P_{Cl_2}P_{CO}} = \frac{0.334}{(0.128)(0.116)} \\ &= 22.5 \end{aligned}$$

Cuando se conoce la constante de equilibrio de una reacción, queda determinada simultáneamente la de la reacción inversa mediante la ecuación (6). Así, como la constante de equilibrio de formación del fosgeno, a

partir del cloro y del monóxido de carbono es $K_p = 22.5$ a 394.8°C, la de *disociación* del fosgeno en monóxido de carbono y cloro, es decir



$$COCl_2(g) = CO(g) + Cl_2(g) \tag{20}$$

debe ser

$$K'_p = \frac{P_{CO}P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}} = \frac{1}{K_p} \tag{21}$$

$$= \frac{1}{22.5} = 0.0444$$

Esta nueva constante se utiliza en calcular la proporción en que se disocia el fosgeno, en los productos dados a 394.8°C y una presión establecida. Si partimos de n moles de fosgeno, y designamos por α el grado de disociación, en condiciones de equilibrio, es decir, la *fracción de cada mol* que se disocia; el número de moles de fosgeno sin disociar será igual a $n(1 - \alpha)$, mientras que los de cloro y dióxido de carbono formados son $n\,\alpha$ en cada caso. De aquí, que el número total de moles de gas presentes en el equilibrio es

$$n_t = n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha$$
$$= (n + n\alpha)$$
$$= n(1 + \alpha)$$

Si la presión total de equilibrio es P, las presiones parciales de los tres gases, teniendo en cuenta la Ley de Dalton, deben ser:

$$P_{COCl_2} = \left(\frac{n_{COCl_2}}{n_t}\right)P = \left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}\right)P$$
$$P_{Cl_2} = \left(\frac{n_{Cl_2}}{n_t}\right)P = \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right)P$$
$$P_{CO} = \left(\frac{n_{CO}}{n_t}\right)P = \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right)P$$

y por lo tanto

$$K'_p = \frac{P_{CO}P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right)P \cdot \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right)P}{\left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}\right)P}$$

$$= \frac{\alpha^2 P}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)}$$

$$= \frac{\alpha^2 P}{(1 - \alpha^2)} \tag{22}$$

Al sustituir $K'_p = 0.0444$ y suponiendo que $P = 1$ atm tenemos el resultado siguiente:

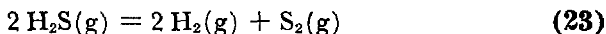
$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = 0.0444$$
$$\alpha = 0.206$$

En consecuencia, el fosgeno puro se disocia en cloro y monóxido de carbono un 20.6% cuando la presión es de 1 atm, y la temperatura es 394.8°C.

Este cálculo típico ilustra el procedimiento general seguido para establecer expresiones de la constante de equilibrio en función de la presión total y del grado de disociación.

LA DISOCIACION DEL SULFURO DE HIDROGENO

Cuando se calienta el H_2S, se disocia en hidrógeno y azufre según la ecuación



$$2\,H_2S(g) = 2\,H_2(g) + S_2(g) \qquad \textbf{(23)}$$

Para determinar el grado de disociación Preuner y Schupp [3] utilizaron un método muy novedoso. Se hacía pasar sulfuro de hidrógeno bajo una presión definida a un tubo de porcelana, donde se disociaba a una temperatura constante. En el centro de este tubo se colocó un pequeño bulbo de platino que actuaba como una membrana permeable al hidrógeno, e impermeable al sulfuro de hidrógeno y al azufre. Se evacuaba el bulbo antes de cada experiencia. A medida que disociaba el sulfuro de hidrógeno, difundía el hidrógeno rápidamente dentro del bulbo hasta que se establecía una presión igual a la del hidrógeno en equilibrio. Esta presión se determinó con un manómetro conectado directamente al bulbo, y sirvió para calcular el grado de disociación del sulfuro de hidrógeno. Los valores de α obtenidos de esta manera a diversas temperaturas para una presión total de equilibrio de una atmósfera se muestran en la tabla 7-2.

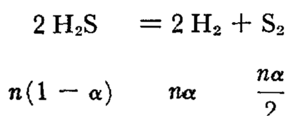
TABLA 7-2. Disociación del H_2S a una atmósfera de presión

t°C	α	K_p
750	0.055	0.000091
830	0.087	0.00038
1065	0.247	0.0118
1132	0.307	0.0260

Para calcular K_p con estos valores de α procederemos así: Por cada mol inicial de sulfuro de hidrógeno encontramos en el equilibrio $(1-\alpha)$ y si hubiera n moles obtendríamos $n(1-\alpha)$. Como cada mol de sulfuro de hidrógeno que disocia nos da 1 de hidrógeno y 0.5 de azufre, entonces del

[3] Preuner y Schupp, *Z. physik. Chem.*, 68, 157 (1909).

número total de moles disociados, $n\alpha$, se producirán $n\alpha$ moles de hidrógeno y $n\alpha/2$ moles de azufre. Por esta razón en condiciones de equilibrio tendremos



$$\begin{array}{ccc} 2\,H_2S & = 2\,H_2 & + \; S_2 \\ n(1-\alpha) & n\alpha & \dfrac{n\alpha}{2} \end{array}$$

y, en vez de n moles iniciales de gas, se encuentran presentes en equilibrio

$$n_t = n(1-\alpha) + n\alpha + \frac{n\alpha}{2}$$

$$= \frac{n(2+\alpha)}{2} \text{ moles}$$

Para una presión total de equilibrio P las presiones parciales respectivas son:

$$P_{H_2S} = \left[\frac{n(1-\alpha)}{n(2+\alpha)/2}\right]P = \left[\frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}\right]P$$

$$P_{H_2} = \left[\frac{n\alpha}{n(2+\alpha)/2}\right]P = \left[\frac{2\,\alpha}{2+\alpha}\right]P$$

$$P_{S_2} = \left[\frac{(n\alpha/2)}{n(2+\alpha)/2}\right]P = \left[\frac{\alpha}{2+\alpha}\right]P$$

y por tanto

$$K_p = \frac{P^2_{H_2}P_{S_2}}{P^2_{H_2S}} = \frac{[2\,\alpha/(2+\alpha)]^2P^2 \cdot [\alpha/(2+\alpha)]P}{[2(1-\alpha)/(2+\alpha)]^2P^2}$$

$$\frac{\alpha^3P}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2} \tag{24}$$

Los valores de K_p obtenidos cuando $P = 1$ y se usan los de α de la tabla 7-2, se hallan en la columna 3 de la tabla.

Las expresiones de K_p dadas en las ecuaciones (22) o (24) se aplican sólo en las condiciones de equilibrio en que fueron derivadas. Cuando las condiciones bajo las cuales se estableció el equilibrio varían, por ejemplo cuando productos y reactivos se hallan presentes inicialmente, las expresiones aludidas son más complicadas y de forma diferente. Así, consideremos el equilibrio del sulfuro de hidrógeno para n_{H_2S} moles del mismo n_{H_2} moles de hidrógeno, y n_{S_2} de azufre, juntos a 1,132°C. La presión total de equilibrio es P. Si designamos por x el número de moles de sulfuro de hidrógeno que se disocian formando hidrógeno y azufre, el número de moles de cada

especie será entonces

$$\begin{array}{ccccc} 2\,H_2S & = & 2\,H_2 & + & S_2 \\ (n_{H_2S} - x) & & (n_{H_2} + x) & & \left(n_{S_2} + \frac{x}{2}\right) \end{array}$$

y

$$n_t = (n_{H_2S} - x) + (n_{H_2} + x) + \left(n_{S_2} + \frac{x}{2}\right)$$

$$= \left(n_{H_2S} + n_{H_2} + n_{S_2} + \frac{x}{2}\right)$$

En consecuencia las presiones parciales son

$$P_{H_2S} = \left(\frac{n_{H_2S} - x}{n_{H_2S} + n_{H_2} + n_{S_2} + x/2}\right)P$$

$$P_{H_2} = \left(\frac{n_{H_2} + x}{n_{H_2S} + n_{H_2} + n_{S_2} + x/2}\right)P$$

$$P_{S_2} = \left(\frac{n_{S_2} + x/2}{n_{H_2S} + n_{H_2} + n_{S_2} + x/2}\right)P$$

y la expresión de K_p es:

$$K_p = \frac{P_{H_2}^2 P_{S_2}}{P_{H_2S}^2}$$

$$= \frac{\left(\frac{n_{H_2} + x}{n_{H_2S} + n_{H_2} + n_{S_2} + x/2}\right)^2 P^2 \cdot \left(\frac{n_{S_2} + x/2}{n_{H_2S} + n_{H_2} + n_{S_2} + x/2}\right)P}{\left(\frac{n_{H_2S} - x}{n_{H_2S} + n_{H_2} + n_{S_2} + x/2}\right)^2 P^2}$$

$$= \frac{(n_{H_2} + x)^2(n_{S_2} + x/2)P}{(n_{H_2S} + n_{H_2} + n_{S_2} + x/2)(n_{H_2S} - x)^2} \tag{25}$$

En el caso especial de que $n_{H_2S} = n_{H_2} = n_{S_2} = 1$ y $P = 1$ atm, la expresión de la constante de equilibrio a 1,132°C, se reduce a

$$K_p = \frac{(1 + x)^2(1 + x/2)}{(3 + x/2)(1 - x)^2} = 0.0260 \tag{26}$$

La solución de esta ecuación nos da para x el valor $x = -0.526$. El signo $-$ indica que el sulfuro de hidrógeno *no* se disocia bajo las condiciones especificadas, sino que el hidrógeno y el azufre deben combinarse para formar aquél antes de que el equilibrio se establezca en una mezcla que contiene inicialmente un mol de cada uno de los participantes y una presión total de equilibrio de una atmósfera. En estas condiciones deben existir presentes:

$$n_{H_2S} - x = 1 + 0.526 = 1.526 \text{ moles de } H_2S$$

$$n_{H_2} + x = 1 - 0.526 = 0.474 \text{ moles de } H_2$$

$$n_{S_2} + \frac{x}{2} = 1 - 0.263 = 0.737 \text{ moles de } S_2$$

y las presiones parciales son, respectivamente

$$P_{H_2S} = \frac{1.526}{2.737} \times 1 = 0.558 \text{ atm}$$
$$P_{H_2} = \frac{0.474}{2.737} \times 1 = 0.173 \text{ atm}$$
$$P_{S_2} = \frac{0.737}{2.737} \times 1 = 0.269 \text{ atm}$$

EFECTO DE LOS GASES INERTES SOBRE EL EQUILIBRIO

Todos los ejemplos de equilibrio considerados hasta aquí comprenden solamente los gases que participan directamente en la reacción. Frecuentemente, sin embargo, se encuentran mezclas en equilibrio donde hay gases presentes que no intervienen en la reacción. La pregunta es: ¿Cuál es el efecto de estos gases que no reaccionan en la extensión de la reacción?

Es obvio que su presencia no altera la constante termodinámica de equilibrio, pero sí modifica los valores de los coeficientes de actividad γ, y por lo tanto también a K_γ. En consecuencia varía también K_p. Aún en el caso de despreciar este efecto en K_p, la presencia de los gases inertes altera las *presiones parciales* de los reactivos y productos a una presión total de equilibrio dada, y de aquí que podemos esperar un corrimiento en la extensión de la reacción para permitir una redistribución de las presiones parciales, de acuerdo con lo que exige la constante de equilibrio.

A fin de ilustrar cuantitativamente este efecto que nos ocupa, consideremos de nuevo la reacción



$$COCl_2(g) = CO(g) + Cl_2(g)$$

Hemos visto que a 394.8°C y a una presión total de equilibrio de una atmósfera, el grado de disociación del fosgeno es $\alpha = 0.206$. Supongamos ahora, que el equilibrio se establece en presencia del nitrógeno con una presión parcial de 0.40 atm en una total de 1 atm. La suma de las presiones parciales del fosgeno, cloro y monóxido de carbono no es entonces $P = 1$, sino $1 - 0.40 = 0.60$ atm, y a partir de la ecuación (22), se deduce que

$$K'_p = \frac{P_{CO} \times P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}} = \frac{\alpha^2 P}{(1 - \alpha^2)}$$
$$0.0444 = \frac{\alpha^2(0.60)}{(1 - \alpha^2)}$$
$$\alpha = 0.262$$

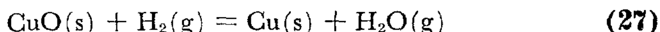
La adición de nitrógeno bajo las condiciones especificadas conduce entonces a un incremento del 5.6% en la disociación del fosgeno.

Cualitativamente, el efecto de los gases inertes, sobre la extensión de una reacción se predice con ayuda del principio de Le Chatelier-Braun. Como para una presión total dada, la presencia de gases inertes disminuye las presiones parciales de los productos y reactivos, el efecto sustantivo es el mismo que si los gases en equilibrio estuvieran sujetos a una presión total menor.

O, establecido de manera diferente, el efecto de un gas inerte es el de *diluir* las concentraciones de reactivos y productos. En consecuencia, según el principio de Le Chatelier-Braun la presencia de gases inertes favorece la reacción que conduce a un *aumento* de volumen. Así, cuando el volumen de los reactivos es mayor que el de los productos, la reacción se desplaza en favor de aquéllos, en caso contrario se favorece la formación de productos como quedó demostrado en el cálculo anterior. Si no hay cambio de volumen en la reacción, el equilibrio no se altera con la introducción de gases inertes.

LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO EN LAS REACCIONES HETEROGENEAS

Consideremos la reacción



$$CuO(s) + H_2(g) = Cu(s) + H_2O(g) \tag{27}$$

La constante termodinámica de equilibrio K_a en esta reacción es:

$$K_a = \frac{a_{Cu}a_{H_2O}}{a_{CuO}a_{H_2}} \tag{28}$$

Sin embargo se demostró en el capítulo 6 que *la actividad de un sólido o líquido puro puede tomarse como la unidad a todas las temperaturas inclu-so a presiones relativamente altas.*

Entonces, en tanto que las presiones no sean demasiado elevadas $a_{Cu} = a_{CuO} = 1$, y

$$K_a = \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2}} \tag{29}$$

Además cuando los gases comprendidos se consideran ideales, la actividad es igual a la presión, y la ecuación (29) se expresa así

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \tag{30}$$

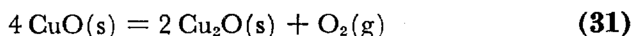
Por esa razón, en las condiciones especificadas la constante de equilibrio de una reacción debe contener sólo las actividades o presiones de los constituyentes gaseosos y no incluyen términos para los sólidos o líquidos puros; es decir, *la presencia de fases líquidas o sólidas puras puede descartarse totalmente al escribir la expresión de la constante de equilibrio.* Los valores

de K_p en las reacciones heterogéneas se conocen generalmente como constantes de equilibrio *condensado.*

A continuación se dan algunos ejemplos típicos de equilibrios heterogéneos a fin de ilustrar los métodos típicos utilizados en su estudio y el tratamiento matemático.

LA DISOCIACION DEL OXIDO CUPRICO

A temperaturas elevadas se disocia en óxido cuproso y oxígeno de acuerdo con la reacción:



$$4\,CuO(s) = 2\,Cu_2O(s) + O_2(g) \qquad \textbf{(31)}$$

Como el oxígeno es el único constituyente gaseoso en este equilibrio, la constante K_p de esta reacción debe ser igual

$$K_p = P_{O_2} \qquad \textbf{(32)}$$

es decir la presión del oxígeno encima de la mezcla de óxidos es constante para cada temperatura establecida. Esta conclusión fue verificada experimentalmente por F. Hastings Smith y H. R. Robert.[4] Estos investigadores colocaron una carga de óxido cúprico en un tubo de sílice, evacuaron el sistema y calentaron el tubo en un horno eléctrico a la temperatura deseada. La presión de equilibrio del oxígeno formado como resultado de la disociación se medía con un manómetro acoplado al tubo de sílice. Para asegurarse de que las presiones leídas correspondían a un equilibrio verdadero, se alcanzó ésta tanto a partir de temperaturas bajas como altas, y en cada una de ellas se extrajo gas y se permitió que el equilibrio se restableciera por sí mismo. De esta manera los investigadores mencionados demostraron que en cada temperatura la presión del oxígeno es constante de acuerdo con la ecuación (32). En la tabla 7-3 se dan algunos de los resultados obtenidos a diversas temperaturas

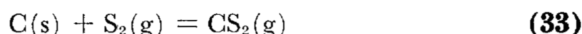
TABLA 7–3. Presiones de disociación del CuO a diversas temperaturas

t°C	$K_p = P_{O_2}$ (mm Hg)
900	12.5
940	29.2
980	65.0
1020	137.7
1060	278.0
1080	388.0

[4] F. Hastings Smith y H. R. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 2582 (1920).

EQUILIBRIO DEL DISULFURO DE CARBONO

Cuando se hace pasar azufre gaseoso sobre carbón a temperaturas elevadas, se produce disulfuro de carbono de acuerdo con la ecuación.



$$C(s) + S_2(g) = CS_2(g) \tag{33}$$

En esta reacción, la constante de equilibrio condensado es

$$K_p = \frac{P_{CS_2}}{P_{S_2}} \tag{34}$$

Para estudiar este equilibrio F. Koref [5] usó un método dinámico. Se hacía pasar nitrógeno saturado con vapor de azufre sobre carbón finamente dividido que se mantenía en un horno eléctrico a la temperatura deseada. Los gases se enfriaban a la salida rápidamente, a fin de prevenir el alza del equilibrio, con lo cual condensaban el azufre y el disulfuro de carbono, mientras que el nitrógeno se recogía en un gasómetro, y las cantidades de disulfuro de carbono y azufre se determinaban por gravimetría.

TABLA 7–4. K_p a 1009°C para la reacción $C(s) + S_2(g) = CS_2(g)$

V_{CS_2}(cc)	V_{S_2}(cc)	K_p
458	84	5.45
607	109	5.57
738	130	5.68
814	142	5.73
1164	207	5.62
2057	371	5.54

Con los datos así obtenidos se evalúa la constante de equilibrio de la manera siguiente: Si suponemos que los vapores de azufre y el disulfuro de carbono se comportan idealmente, el volumen de cada uno de ellos en el equilibrio a la temperatura T y la presión total P, es

$$V_{S_2} = \frac{n_{S_2}RT}{P} \qquad V_{CS_2} = \frac{n_{SC_2}RT}{P}$$

donde n_{S_2} y n_{CS_2} son el número de moles de estas sustancias presentes en los condensados desde la mezcla de equilibrio. Si designamos por V el volumen total de los gases en equilibrio, es decir, la suma de los volúmenes del azufre, disulfuro de carbono y nitrógeno, entonces las fracciones molares de las

[5] F. Koref, *Z. anorg. Chem.* **66**, 73 (1910).

dos primeras sustancias son $N_{S_2} = V_{S_2}/V$ y $N_{CS_2} = V_{CS_2}/V$ y de acuerdo con la ley de Dalton

$$P_{S_2} = N_{S_2}P = \left(\frac{V_{S_2}}{V}\right)P \qquad P_{CS_2} = N_{CS_2}P = \left(\frac{V_{CS_2}}{V}\right)P$$

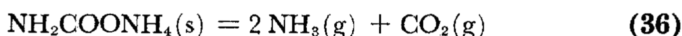
Al sustituir estas expresiones en la ecuación (34), encontramos que

$$K_p = \frac{P_{CS_2}}{P_{S_2}} = \frac{(V_{CS_2}P)/V}{(V_{S_2}P)/V}$$
$$= \frac{V_{CS_2}}{V_{S_2}} \qquad \textbf{(35)}$$

es decir la constante de equilibrio debe ser igual a la relación de los volúmenes de las dos sustancias en el equilibrio. La tabla 7-4 muestra algunos datos de Koref a 1,009°C y los valores de K_p obtenidos a partir de ellos. La constancia que presenta K_p es satisfactoria.

LA DISOCIACION DEL CARBAMATO DE AMONIO

Este compuesto se disocia incluso a la temperatura ambiente, según la ecuación:



$$NH_2COONH_4(s) = 2\,NH_3(g) + CO_2(g) \qquad \textbf{(36)}$$

La constante de equilibrio condensado en esta reacción es, por lo tanto

$$K_p = P^2_{NH_3}P_{CO_2} \qquad \textbf{(37)}$$

Al estudiar este equilibrio por el método estático, T. R. Briggs y V. Migidichian [6] introducían carbamato de amonio sólido junto con cantidades fijas de amoníaco y dióxido de carbono, en una vasija de vidrio evacuada provista de un manómetro. Se sumergía el aparato en un termostato de agua, y se dejaba que la mezcla alcanzara el equilibrio, leyéndose en el manómetro la presión total.

Si consideramos los experimentos en que inicialmente se introducía amoníaco junto con el carbamato de amonio, y si designamos por e_1, la presión inicial del amoníaco y P la total en el equilibrio, entonces, el aumento en la presión ocasionado por la disociación del sólido es $(P - e_1)$. De la estequiometría de la reacción se sigue que de este aumento, dos tercios son debidos a la formación de amoníaco y uno a la del dióxido de carbono. Por lo tanto:

$$P_{NH_3} = \frac{2}{3}(P - e_1) + e_1 = \left(\frac{2\,P + e_1}{3}\right)$$
$$P_{CO_2} = \frac{1}{3}(P - e_1)$$

[6] T. R. Briggs y V. Migidichian, *J. Phys. Chem.*, 28, 1121 (1924).

y la ecuación (37) se transforma en:

$$K_p = \left(\frac{2P + e_1}{3}\right)^2 \left(\frac{P - e_1}{3}\right)$$
$$= \frac{(2P + e_1)^2(P - e_1)}{27} \quad \textbf{(38)}$$

La tabla 7-5 presenta algunos datos típicos obtenidos durante una serie de experiencias a 30°C, así como las constantes de equilibrio calculadas

TABLA 7-5. Disociación del carbamato de amonio a 30°C (P en mm de Hg)

e_1	P	P_{NH_3}	P_{CO_2}	K_p
0	125.0	83.3	41.7	2.89×10^6
13.6	124.9	87.8	37.1	2.86
27.3	125.4	92.7	32.7	2.81
52.5	129.5	103.8	25.7	2.77
141.1	174.2	163.2	11.0	2.93
168.6	194.2	185.7	8.5	2.93

por medio de la ecuación (38). Todas las presiones se dan en mm de Hg. De la última ecuación es evidente que cuando $e_1 = 0$ es decir, cuando no hay amoníaco inicialmente, la expresión de K_p se reduce a:

$$K_p = \frac{(2P)^2 P}{27}$$
$$= \frac{4P^3}{27} \quad \textbf{(39)}$$

Existen otros ejemplos de equilibrios heterogéneos que se manejan de igual manera que la descrita como la disociación térmica de los carbonatos metálicos, haluros, sulfuros, la oxidación del carbono a monóxido y dióxido y la reducción de los óxidos metálicos por el monóxido de carbono.

EFECTO DE LA PRESION SOBRE EL EQUILIBRIO HETEROGENEO

Análogamente al equilibrio homogéneo, en el heterogéneo es posible predecir la influencia de la presión mediante el principio de Le Chatelier. Al considerar el cambio de volumen que acompaña a una reacción, los volúmenes de todas las fases condensadas pueden descartarse, ya que resultan despreciables en comparación con los de los gases involucrados.

Para ilustrar la aplicación del principio de Le Chatelier a un equilibrio heterogéneo, consideremos de nuevo la reacción



$$4\,CuO(s) = 2\,Cu_2O(s) + O_2(g)$$

Como esta reacción procede con incremento de volumen, cualquier aumento en la presión del oxígeno por encima de su valor de equilibrio, provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda; es decir, el óxido cupròso y el oxígeno reaccionan entre sí para formar óxido cúprico, hasta que la presión del oxígeno vuelva a alcanzar su valor de equilibrio. Si por el contrario, se reduce la presión, el óxido cúprico se disocia, y el proceso sigue hasta que el requisito de la presión de oxígeno se restablezca.

Estos reajustes *son solamente posibles cuando todas las fases condensadas participantes en el equilibrio se hallan presentes.* De acuerdo con la ecuación (32), la presión del oxígeno en equilibrio, en este sistema debe permanecer constante a cualquier temperatura. Cuando nos acercamos al equilibrio desde el lado del óxido cúprico, y éste se halla en cantidad suficiente para proporcionar la presión de gas adecuada al volumen involucrado, se encuentran presentes todas las fases y pueden satisfacerse todas las exigencias de la constante de equilibrio. Supongamos sin embargo, que nos aproximamos al equilibrio por el otro lado, y que la presión inicial del oxígeno se encuentra muy por encima de la presión de equilibrio. Entonces el óxido cuproso interactúa con el oxígeno para formar óxido cúprico, y esta reacción procede hasta que la presión del gas se reduce a la de equilibrio correspondiente. Pero esta reacción puede realizarse únicamente si hay suficiente óxido cuproso, capaz de reaccionar con todo el exceso de oxígeno. Si no es así, todo el óxido cuproso se convierte en cúprico, y aún quedará cierto exceso de oxígeno para dar una presión mayor que la exigida por la constante de equilibrio. Bajo estas condiciones no es posible que aquél sea alcanzado, puesto que no hay óxido cuproso presente, y la presión de oxígeno puede tomar un valor cualquiera, según su cantidad presente.

Estas conclusiones son válidas a todos los equilibros heterogéneos. Por esa razón, debe recordarse que es necesario que existan cantidades suficientes de las fases sólidas para permitir la regulación y ajuste de las condiciones del sistema, indispensables para que se establezca el equilibrio, de lo contrario, no es posible lograrlo y no se aplica el principio.

VARIACION DE K_a Y K_p CON LA TEMPERATURA

Aunque en una reacción dada K_a es constante para cierto valor de T, su magnitud varía considerablemente con los cambios de temperatura y la manera con que varía con aquélla, en cualquier clase de reacción se deduce

fácilmente: A partir de la ecuación (5) de este capítulo tenemos:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta F^0}{RT}$$

y por ese motivo

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = -\frac{1}{R}\left[\frac{d(\Delta F^0/T)}{dT}\right]$$

Pero

$$\frac{d\,(\Delta F^0/T)}{dT} = -\frac{\Delta H^0}{T^2}$$

y en consecuencia

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad \textbf{(40)}$$

En las ecuaciones anteriores las derivadas parciales se convierten en totales, puesto que tanto K_a como ΔF^0 son independientes de la presión. La ecuación (40) define al coeficiente de temperatura de K_a en función del calor de reacción ΔH^0 *y* T. En reacciones que comprenden gases y cuando $K_a = K_p$ la ecuación (40) nos da

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad \textbf{(41)}$$

Para integrar con exactitud la ecuación (41) debemos conocer a ΔH^0 como una función de T. Sin embargo, cuando el intervalo de temperatura considerado no es grande, podemos suponer que ΔH^0 no varía en el mismo, y

$$\int_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2}\, dT$$

$$\ln K_p \Big]_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} = \frac{\Delta H^0}{R}\left[-\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^0}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right] \qquad (42)$$

La ecuación (42) permite calcular K_{p_2} a T_2 cuando se conocen ΔH^0 y K_{p_1} *a* T_1; o, cuando se conocen las constantes de equilibrio a dos temperaturas distintas, se usa aquella ecuación para obtener el calor de reacción promedio en el intervalo T_1 a T_2.

En lugar de integrar la ecuación (41) entre los límites, es posible lograr una solución bajo iguales condiciones de ΔH^0 constante, de la manera siguiente:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}\, dT$$

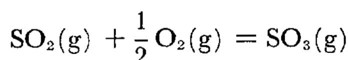
$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + C \qquad \textbf{(43)}$$

C es una constante de integración que se determina, para una reacción cualquiera, al sustituir un valor conocido de K_p a cierta temperatura dada. Cuando se disponen diversos valores de K_p a distintas temperaturas y se busca ΔH^0, es preferible determinarlo gráficamente que mediante el uso de la ecuación (42).

De acuerdo con la ecuación (43) una gráfica del $\log_{10} K_p$ contra $1/T$ debe ser una línea recta con una pendiente igual a $-\Delta H^0/2.303R$, y de aquí se deduce que ΔH^0

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= -2.303\,R \times \text{pendiente} \\ &= -4.576 \times \text{pendiente}\end{aligned} \qquad \textbf{(44)}$$

La figura 7-1 muestra una gráfica de la reacción homogénea



$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = SO_3(g)$$

entre 800 y 1,170°K. En concordancia con la ecuación (43) la gráfica es

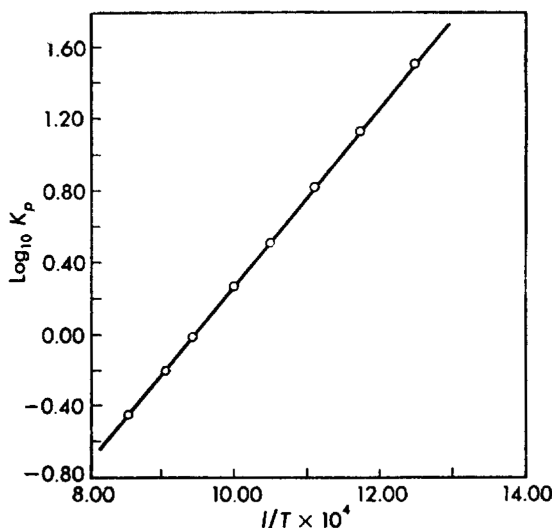


Figura 7–1. Gráfica del $\log_{10} K_p$ contra $1/T$ de la reacción $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = SO_3(g)$.

una línea recta con una pendiente igual a 4,930. En consecuencia en este intervalo de temperatura

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= -4.576 \times 4{,}930 \\ &= -22{,}600\text{ cal}\end{aligned}$$

En la figura 7-2 se muestra una gráfica análoga de los datos dados en la tabla 7-3 para la disociación heterogénea del CuO(s). Aquí de nuevo se obtiene una línea recta para temperaturas comprendidas entre 900 y

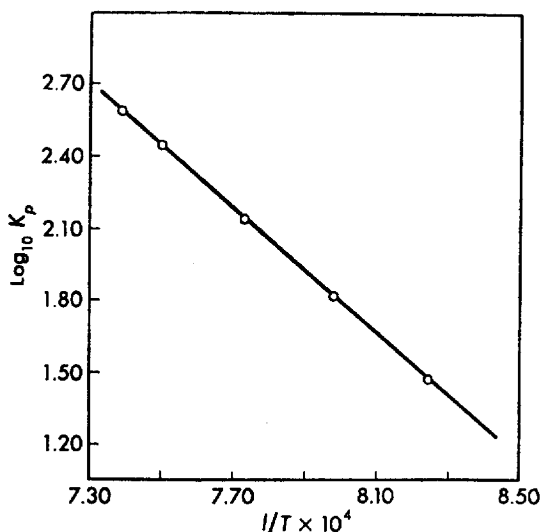


Figura 7–2. Gráfica del $\log_{10} K_p$ contra $1/T$ correspondiente a la reacción $4\,CuO(s) = 2\,Cu_2O(s) + O_2(g)$.

1,080°C, pero esta vez la pendiente es negativa e igual a − 13,200. En consecuencia $\Delta H^0 = 4.576(13{,}200) = 60{,}400$ cal.

VARIACION DE K_c CON LA TEMPERATURA

Una ecuación análoga a la (41) se obtiene para la variación de K_c correspondiente a una reacción gaseosa, cuando se modifica la temperatura

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E^0}{RT^2} \tag{45}$$

donde ΔE^0 es el calor de reacción a volumen constante. Esta ecuación se integra y maneja de igual forma que la ecuación (41). Por regla general, las ecuaciones (45) y (41) darán diferentes resultados y serán idénticos solamente cuando $K_c = K_p$ y $\Delta H^0 = \Delta E^0$ es decir cuando $\Delta n_g = 0$ y no hay cambio de volumen en la reacción.

EQUILIBRIO EN HIDRATOS

Un tipo interesante de equilibrio heterogéneo es el que exhiben los hidratos, o en general los solvatos de diversas sustancias. Bajo condiciones adecuadas dichos hidratos disocian en otros inferiores o en sustancias anhidras y en vapor de agua que establece una presión sobre las fases sólidas. Así el $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ se disocia en $Na_2HPO_4 \cdot 7\,H_2O$ éste en $Na_2HPO_4 \cdot$

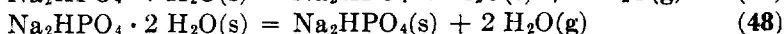
$2H_2O$ y el dihidrato en Na_2HPO_4. Los equilibrios que tienen lugar en estas disociaciones son:



$$Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O(s) = Na_2HPO_4 \cdot 7\,H_2O(s) + 5\,H_2O(g) \quad (46)$$



$$Na_2HPO_4 \cdot 7\,H_2O(s) = Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O(s) + 5\,H_2O(g) \quad (47)$$



$$Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O(s) = Na_2HPO_4(s) + 2\,H_2O(g) \quad (48)$$

Estos equilibrios heterogéneos se tratan según métodos descritos. Las constantes de equilibrio de todas estas disociaciones se dan simplemente por la relación

$$K_p = P^x \quad \textbf{(49)}$$

donde x es el número de moles de vapor que resulte de la disociación del hidrato, es decir 5 en las ecuaciones (46) y (47) y 2 en la ecuación (48), mientras que P es la presión de vapor sobre el par de fases sólidas. Desde la ecuación (49) se deduce que, como P^x es constante para una disociación particular, P debe ser también otra constante, y por esa razón a cualquier temperatura dada la presión de vapor sobre cualquier *par de hidratos* debe ser constante en tanto ambas fases se hallen presentes. Esta conclusión está de acuerdo con la observación. En presencia de un hidrato y su producto inferior de disociación se encuentra que la presión es definida y característica del par de hidratos. Pero, cuanto se expuso no tiene validez cuando solamente existe una fase sólida, puesto que bajo tales condiciones la presión de vapor puede variar dentro de ciertos límites. Es erróneo, por esa razón hablar de la presión de vapor del hidrato. Esta presión es constante solamente cuando existe un par de hidratos o un hidrato y su anhídrido.

TABLA 7-6. Presiones del vapor acuoso en los pares de hidrato a 25°C

Par de hidratos	P (mm Hg)
$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O - MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	11.5
$6\,H_2O - 5\,H_2O$	9.8
$5\,H_2O - 4\,H_2O$	8.8
$4\,H_2O - H_2O$	4.1
$H_2O - MgSO_4$	1.0
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O - CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$	7.80
$3\,H_2O - H_2O$	5.60
$H_2O - CuSO_4$	0.8(?)
$Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O - Na_2HPO_4 \cdot 7\,H_2O$	19.13
$7\,H_2O - 2\,H_2O$	14.51
$2\,H_2O - Na_2HPO_4$	9.80

En la tabla 7-6 se dan las presiones de vapor a 25°C de pares de hidratos de diversas sales. Se observará que la presión de vapor es máxima con el par más rico en agua y disminuye cuando el contenido de ésta, de la fase sólida, disminuye. Una apreciación más clara de la relación entre las presiones de las diversas formas de hidratos de una sustancia a una temperatura particular, se obtiene al graficar la presión contra el número de moles n de agua en la fase sólida. En la figura 7-3 se presenta una gráfica así, del fosfato disódico; las porciones horizontales indican los valores de n durante los cuales las presiones del vapor particular permanecen constantes, esto es

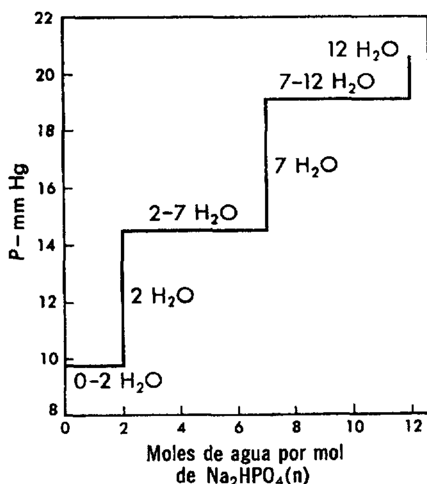


Figura 7–3. Presión de vapor de los hidratos de Na_2HPO_4 a 25°C.

entre $n = 0$ y 2, $n = 2$ y 7 y $n = 7$ y 12. Las líneas verticales, por otra parte, dan los *intervalos de presión de vapor* en los cuales son estables las fases de sólidos puros (sal anhidra, $2\,H_2O$, $7\,H_2O$ y $12\,H_2O$). Así desde cero a 9.80 mm de Hg de la presión de vapor de agua el fosfato disódico anhidro, no se combina con el vapor de agua. Pero tan pronto como alcanzamos este último valor se forma algo de $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$ y la presión permanece constante en tanto exista sal anhidra presente sin transformar. En este momento se encuentra que la tensión acuosa puede variar desde 9.80 a 14.51 mm de Hg sin formación del heptahidrato; es decir, el intervalo de estabilidad del dihidrato varía desde 9.80 a 14.51 mm de Hg. Con esta última presión de vapor comienza a formarse la fase heptahidratada, y la presión permanece de nuevo constante, hasta que el dihidrato se ha convertido en heptahidrato. A su vez esta última forma permanece estable en el intervalo de presiones comprendido entre 14.51 mm y 19.13 mm de Hg, y en éste último punto comienza la transformación a la forma $12\,H_2O$. Una vez que la fase sólida se ha transformado a la de $12\,H_2O$ la presión puede elevarse hasta la de una solución saturada de fosfato disódico en

agua. Cuando se alcanza esta última presión se disolverá algo del sólido para formar una solución en equilibrio con la fase $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$.

Por deshidratación los fenómenos descritos tienen lugar en sentido inverso. De esta discusión resulta claro que un hidrato particular se presenta sólo si la tensión acuosa queda entre los límites de estabilidad que exhibe el hidrato a la temperatura dada. Fuera de estos límites, el hidrato se disocia o da origen a otro menos hidratado o a una sal anhidra, o bien toma agua para formar una fase más rica en ésta, según que la presión de vapor esté debajo o encima de los límites prescritos.

Esta conducta de los hidratos del fosfato disódico a diversas tensiones acuosas es típica de la que exhiben todos los hidratos a una temperatura particular, e igual sucede para algunos solvatos como los alcoholatos y amoníacos de diversas sales.

TABLA 7-7. Presiones de vapor de algunos pares de hidrato a diversas temperaturas (P en mm Hg)

Par de hidrato	0°C	15°C	20°C	25°C	30°C
$Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O - 7\,H_2O$*	2.66	8.95	12.93	19.18	27.05
$SrCl_2 \cdot 6\,H_2O - 2\,H_2O$†	1.23	3.99	8.37	—	—
$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O - Na_2SO_4$†	2.77	9.21	19.20	—	—

* Partington y Winterton, *J. Chem. Soc.*, **132**, 635 (1930); Baxter y Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 927 (1924).
† Baxter y Lansing, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 419 (1920).

Las presiones de vapor del hidrato y otros pares de solvatos aumenta cuando se eleva la temperatura, como puede verse en la tabla 7-7, de una manera muy simple de deducir desde la ecuación (49). Como $K_p = P^x$, entonces

$$\frac{d \ln P^x}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{50}$$

y por lo tanto

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{xRT^2} \tag{51}$$

Por integración, si suponemos que ΔH^0 es constante, resulta

$$\log_{10} P = \left(\frac{-\Delta H^0}{2.303\,xR}\right)\frac{1}{T} + C \tag{52}$$

La ecuación (52) es idéntica a la de Clausius-Clapeyron excepto que la pendiente del $\log_{10} P$ contra $1/T$, en lugar de ser $(-\Delta H^0/2.303\,R)$, está

dada por $(-\Delta H^0/2.303\, xR)$. De aquí se deduce que el calor de disociación de un hidrato o solvato es igual a

$$\Delta H^0 = -\ 2.303\, xR \text{ (pendiente)} \qquad \textbf{(53)}$$

REFERENCIAS.

Véase la lista de referencias al final de los Capítulos 3 y 4. Además:

1. K. G. Kenbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium,* Cambridge University Press, Cambridge, 1955.
2. K. Jellinek, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie,* Ferdinand Enke, Stuttgart, 1930, Vol. III.

PROBLEMAS.

1. Establecer cuál de los equilibrios siguientes es homogéneo y cuál es heterogéneo:

(a) S (rómbico) = *S* (monoclínico)
(b) $Fe_2O_3(s) + CO(g) = CO_2(g) + 2FeO(s)$
(c) $2\ SO_2(g) + O_2(g) = 2\ SO_3(g)$
(d) $CaCO_3(s) + H^+(aq) = HCO_3^-(aq) + Ca^{++}(aq)$

2. Formular las constantes de equilibrio de K_a *y* K_p, para cada una de las reacciones siguientes:

(a) $C_2H_6(g) = C_2H_4(g) + H_2(g)$
(b) $2\ NO(g) + O_2(g) = 2\ NO_2(g)$
(c) $NO_2(g) + SO_2(g) = SO_3(g) + NO(g)$
(d) $3\ O_2(g) = 2\ O_3(g)$

3. Una mezcla de tres gases, cuya presión total es 90 atm. a 300° K, contiene tres moles de cada gas. Los coeficientes de actividad de estos gases cuando están solos a 90 atm de presión son respectivamente $\gamma_A = 0.760$, $\gamma_B = 0.920$ y $\gamma_C = 1.16$. ¿Cuáles son las fugacidades de los gases en la mezcla?

Respuesta: $f_A = 22.8$ atm.

4. La energía libre tipo de formación del HCl(g) a 25°C es —22,770 cal/mol. Calcular la constante de equilibrio termodinámico de la disociación del HCl en sus elementos a 25°C.

5. En la síntesis de un mol de $NH_3(g)$ a partir de sus elementos a 600°K, el $\log_{10} K_\gamma$, como función de la presión total de equilibrio *P* en atmósferas está dada por la relación (Maron y Turnbull, *Ind. Eng. Chem.* 33, 69 (1941).

$$\log_{10} K_\gamma = -6.360 \times 10^{-4}\, P - 10.484 \times 10^{-8}\, P^2 + 1.750 \times 10^{-10}\, P^3$$

Determinar la relación K_p/K_a cuando (a) la presión total de equilibrio es 100 atm, (b) 300 atm y (c) 500 atm. *Respuesta:* (a) $K_p/K_a = 1.16$

6. En la reacción $SO_2(g) + \frac{1}{2}\, O_2(g) = SO_3\ (g)$ $K_a = 6.55$ a 900°*K*. Hallar ΔF° de la reacción a esta temperatura.

7. Calcular la relación K_p/K_c a 300°K en cada una de las reacciones dadas en el problema 2 *Respuesta:* (a) 24.6

8. En cada una de las reacciones siguientes predecir cualitativamente el efecto del incremento de la presión total en el porcentaje de productos presentes en el equilibrio:

(a) $2\ SO_3(g) + \text{calor} = 2\ SO_2(g) + O_2(g)$
(b) $2\ HI(g) = H_2(g) + I_2(g) + \text{calor}$
(c) $2\ NO_2(g) = N_2O_4(g) + \text{calor}$
(d) $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g) + \text{calor}$

9. En el problema anterior ¿cuál es el efecto de la disminución de temperatura en el porcentaje del producto presente en el equilibrio?

10. A 248°C y 1 atm. de presión $\alpha = 0.718$, en la disociación



$$SbCl_5(g) = SbCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Calcular K_p en esta reacción.

Respuesta: $K_p = 1.07$

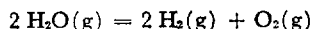
11. A una temperatura T, el compuesto $AB_2(g)$ se disocia según la reacción



$$2\ AB_2(g) = 2\ AB(g) + B_2(g)$$

con un grado de disociación, α, despreciable frente a la unidad. Deducir la expresión de α en función de K_p y la presión total P.

12. A 2155°C y 1 atmósfera, el $H_2O(g)$ se halla descompuesta 1.18% en $H_2(g)$ y $O_2(g)$ según la ecuación



$$2\ H_2O(g) = 2\ H_2(g) + O_2(g)$$

Hallar K_p en este proceso

Respuesta: $K_p = 8.38 \times 10^{-7}$

13. En la reacción



$$2\ NO_2(g) = 2\ NO(g) + O_2(g)$$

a 184°C $K_p = 6.76 \times 10^{-5}$ para la presión en atm. Hallar el grado de disociación del $NO_2(g)$, a la presión total de 1 atm.

14. El $PCl_5(g)$ se disocia de acuerdo con la reacción



$$PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

A 250°C $K_p = 1.78$ cuando se expresa P en atm. Hallar la densidad de una mezcla en equilibrio, en gramos por litro a una presión total de 1 atm.

15. A 3000°K y 1 atm. CO_2 se disocia un 40%, en CO_2 y O_2 (a) ¿Cuál es el grado de disociación si se eleva la presión a 2 atm? (b) ¿Cuál es el grado de disociación cuando una mezcla de 50% de CO_2 y 50% de O_2 se calientan a 3000°K, y la presión es 1 atm.?

Respuesta: (a) 0.335; (b) 0.271.

16. Del valor promedio de K_p en la tabla 7-1 calcular el porcentaje molar de NH_3 presente en el equilibrio a 450°C cuando la presión total es de 100 atm y la relación molar H_2/N_2 es de 3 a 1.

17. Repetir el cálculo del problema precedente, asumiendo que la relación molar inicial del H_2 al N_2 es 1 a 1 y la presión total de equilibrio es 10 atm.

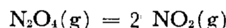
18. A 30°C, K_p en atmósferas vale 2.9×10^{-2} en la disociación



$$SO_2Cl_2(g) = SO_2(g) + Cl_2(g)$$

Calcular el grado de disociación cuando la presión total de equilibrio es 1 atm.

19. A 25°C, el valor de $\Delta F°$ de la reacción



$$N_2O_4(g) = 2\ NO_2(g)$$

es +1380 cal. ¿Cuál es el grado de disociación a 25°C, cuando la presión total es de 10 atm. *Respuesta:* $\alpha = 0.0494$.

20. En el problema precedente calcular el grado de disociación cuando la presión total se mantiene a 10 atm., pero la parcial del CO_2 es de 5 atm. en el equilibrio.

21. En NH_4HS se disocia así



$$NH_4HS(s) = NH_3(g) + H_2S(g)$$

A 25°C la presión de disociación del sólido puro es 500 mm de Hg. Calcular (a) K_p y (b) la presión total de equilibrio cuando 300 mm. de NH_3 se introducen en un frasco NH_4HS sólido. *Respuesta:* (a) $6.25 \times 10^4\ mm^2$; (b) 583.0 mm.

22. Para el equilibrio



$$C(grafito) + CO_2(g) = 2\ CO(g)$$

a 1123°K el porcentaje molar de CO en fase de vapor es de 93.77% a una atmósfera de presión, en el equilibrio. ¿Cuál es (a) el valor de K_p, (b) el porcentaje molar de CO presente en el equilibrio cuando la presión total es de 10 atm?

23. En dos experimentos se introdujo $NH_2CO_2NH_4$ a 30°C en un frasco que contenía (a) una presión parcial de 200 mm. de amoníaco y (b) una presión parcial de 200 mm. de CO_2. Usando el valor promedio de K_p dado en la tabla 7-5, hallar cuál será la presión total de equilibrio en cada caso.

24. Para la reacción



$$H_2S(g) + I_2(s) = 2\ HI(g) + S(s,\ rómbico)$$

$K_p = 1.33 \times 10^{-5}$ atm. a 60°C ¿Cuál será la fracción molar de HI en el vapor a 60°C cuando la presión total es de 1 atm?

Respuesta: 0.00365

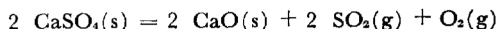
25. A 713°K, el valor de K_p en la reacción



$$Sb_2S_3(s) + 3\ H_2(g) = 2\ Sb(s) + 3\ H_2S(g)$$

es 0.429. ¿Cuál es la fracción molar de H_2 en el vapor a 713°K? ¿Depende el resultado de la presión total? Dar razones de la respuesta.

26. En la reacción

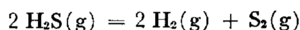


$$2\ CaSO_4(s) = 2\ CaO(s) + 2\ SO_2(g) + O_2(g)$$

el valor de $K_p = 1.45 \times 10^{-5}$ atm.³ a 1625°K ¿Cuál es la presión de disociación del $CaSO_4$ en mm de Hg a esa temperatura?

27. Un mol de H_2 y otro de $Sb_2S_3(s)$ se introducen en una vasija de reacción y se calientan a 713°K. Con los datos dados en el problema 25 hallar el número de moles de Sb formados y el número de moles de H_2 sin transformación.

28. La constante de equilibrio en la disociación



$$2\ H_2S(g) = 2\ H_2(g) + S_2(g)$$

es $K_p = 0.0118$ a 1065°C, mientras que el calor de disociación es $\Delta H° = 42{,}400$ cal. Encontrar la constante de equilibrio de la reacción a 1200°C.

Respuesta: $K_p = 0.0507$

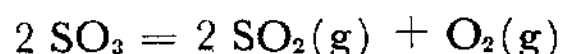
29. En la reacción



$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) = SO_3(g)$$

$K_p = 6.55$ a 900°K y $K_p = 1.86$ a 1000°K. Calcular el calor de reacción en ese intervalo de temperatura.

30. En la reacción:



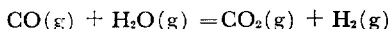
$$2\ SO_3 = 2\ SO_2(g) + O_2(g)$$

$\Delta H^\circ = 46{,}980$ cal. y $\Delta F^\circ = 33{,}460$ cal. a 25°C. Si suponemos que ΔH° es independiente de la temperatura, calcular (a) ΔF° y (b) el grado de disociación α, del $SO_3(g)$ a 600°K y 0.5 atm. de presión total.

Respuesta: (b) $\alpha = 6.3 \times 10^{-3}$

31. A partir de los calores y energías libres dados en las tablas de los capítulos precedentes, encontrar el grado de disociación del $NO_2(g)$ en $NO(g)$ y $O_2(g)$ a 200°C y una atmósfera de presión. Suponer que ΔH° es independiente de la temperatura.

32. En la reacción



$$CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$$

se dan los valores absolutos de las entropías, S°, y los calores de formación ΔH° a 25° C:

	S^0(ue)	ΔH°(cal)
CO	47.30	—26,420
H_2O	45.11	—57,800
CO_2	51.06	—94,050
H_2	31.21	—

Si consideramos constante a ΔH° respecto a T, calcular K_p de la reacción a 600°K.

33. En la reacción



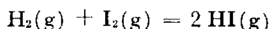
$$2\ NaHSO_4 = Na_2S_2O_7(s) + H_2O(g)$$

$\Delta H^\circ = 19{,}800$ cal. y $\Delta F^\circ = 9{,}000$ cal. a 25°C. Considerando constante a ΔH°, calcular la presión de disociación del $NaHSO_4$ a 700°K.

Respuesta: 55.3 atm.

34. Comenzando con la ecuación (14) de este capítulo, derivar la (45).

35. En la reacción



$$H_2(g) + I_2(g) = 2\ HI(g)$$

$K_c = 50$ a 448°C y $K_c = 66.9$ a 350°C. Hallar ΔE° y ΔH° en esta reacción.

36. Un gramo de $Na_2HPO_4 \cdot 7\ H_2O$ se coloca en un matraz de 2 litros a 25°C. ¿Qué peso de agua debe añadirse a fin de convertir totalmente este hidrato en $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ y establecer una condición de equilibrio en el recipiente? Utilizar los datos de la tabla 7-7.

Respuesta: 0.372 g.

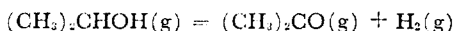
37. En la reacción



$$CuSO_4 \cdot 3\ H_2O(s) = CuSO_4 \cdot H_2O(s) + 2\ H_2O(g)$$

la presión de disociación a 298.2°K es 7.37×10^{-3} atm y $\Delta H^0_{298.2^\circ K} = 27{,}000$ cal. Si consideramos a ΔH^0 constante con la variación de temperatura, ¿cuál será la presión de disociación en mm de Hg a 100°C?

38. En la reacción



$$(CH_3)_2CHOH(g) = (CH_3)_2CO(g) + H_2(g)$$

K_p a 457.4° es 0.36, $\Delta C_p = 4.0$, y $\Delta H°_{298.2°K} = 14{,}700$ cal. (a) derivar una expresión para el $\log_{10} K_p$ como una función de T, y (b) calcular K_p a 500°K.

Respuesta: (a) $\log_{10}K_p = -\dfrac{2950}{T} + 2.01 \log_{10} T + 0.656$; (b) $K_p = 1.42$.

39. En la reacción $2\,H_2(g) + S_2(g) = 2\,H_2S(g)$

$$\Delta F^0 = -38{,}810 + 15.41\,T \log_{10} T - 2.065 \times 10^{-3}\,T^2 - 25.02\,T$$

Deducir las expresiones de $\ln K_p$, $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta C°_p$ de la reacción en función de la temperatura.

40. En la reacción

$S_2(g) + 2\,O_2(g) = 2\,SO_2(g)$ $\Delta H°_{25°C} = -172{,}900$ cal, $\Delta S°_{25°C} = -33.67$ ue,
y ΔC^0_p en función de la temperatura está dada por

$$\Delta C^0_p = -1.49 + 1.424 \times 10^{-3}\,T - \frac{0.336 \times 10^5}{T^2}$$

De estos datos hallar el valor de K_p de la reacción a 1,000°K.

41. En la reacción $S_2(g) = 2\,S(g)$ $\log_{10} K_p = -16.735$°K, a 1,000°K, y

$$\Delta H^0 = 102{,}600 + 2.47\,T - 0.444 \times 10^{-3}\,T^2$$

Encontrar la extensión en que se disociará el $S_2(g)$ en átomos a la temperatura de 4,000°K y una atm. de presión.

42. En la reacción $2\,NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

$$\Delta H^0 = 29{,}320 + 9.15\,T - 12.75 \times 10^{-3}\,T^2, \text{ y } \Delta F^0_{25°C} = 7{,}080 \text{ cal}$$

¿Cuál será la presión parcial del $H_2O(g)$ a 400°K sobre una mezcla de los dos sólidos a la cuál se agrega CO_2 a una presión inicial de 100 mm. de Hg?

Respuesta: 1.89 atm.

43. En la reacción $MnCO_3(s) = MnO(s) + CO_2(g)$

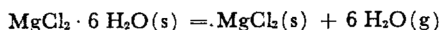
$$\Delta F^0 = 27{,}660 - 14.16\,T \log_{10} T + 10.7 \times 10^{-3}\,T^2 - 10.19\,T$$

Determinar la temperatura a la cual la presión de disociación del $CO_2(g)$ es 0.5 atm.

44. En la reacción $2Mo(s) + CH_4(g) = Mo_2C(s) + 2\,H_2(g)$ $K_p = 3.55$ a 973°K.

¿Cuál será la presión inicial de metano a fin de producir $H_2(g)$ con una presión de equilibrio de 0.75 atm.?

45. El calor integral de solución de $MgCl_2(s)$ a 18°C es −35,900 cal. y el de $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O(s)$ es −2,950 cal, y el calor de vaporización del agua es 587 cal/g. Hallar ΔH a 18°C en la reacción



$$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O(s) = MgCl_2(s) + 6\,H_2O(g)$$

Respuesta: 96,350 cal.

46. En la transición



$$HgS \text{ (rojo)} = HgS \text{ (negro)}$$

$\Delta F^0 = 4{,}100 - 6.09\,T$. ¿Cuál es la modificacción estable de HgS a 100°C? ¿Cuál es la temperatura de transición a la presión de 1 atm?

8

SOLUCIONES

Cuando se dispersan íntimamente varias sustancias que no reaccionan entre sí, se obtienen tres tipos de mezcla: *a)* groseras como una de sal y azúcar, *b)* coloidal, por ejemplo la de arcilla fina que se agita en agua; *c)* una solución verdadera, que se obtiene cuando una sustancia como el azúcar se disuelve en el agua. En el caso *a)*, las partículas individuales, son discernibles fácilmente y separables por algún procedimiento mecánico. En la dispersión coloidal, aunque las partículas son mucho más finas y la heterogeneidad no es tan clara, la dispersión, sin embargo no es homogénea. Por otra parte, en una solución verdadera, los constituyentes no pueden separarse por procedimientos mecánicos y cada parte de la solución es idéntica a otra; es decir, una solución verdadera constituye una fase homogénea.

Conviene referirse a la sustancia que se disuelve como al *soluto,* y aquélla en la que tiene lugar la solución como al *solvente.* En la solubilidad de sólidos en líquidos, cuando éstos se encuentran en gran exceso con relación a los primeros, no existe ambigüedad en estos términos, es decir, el sólido es el soluto y el líquido el solvente. Pero, cuando tratamos con solubilidades de líquidos, como acetona en agua o dioxano en agua, que se disuelve entre sí en cualquier proporción, es difícil diferenciar al soluto del solvente. Estos términos se usan cuando no hay ambigüedad de significados.

Una solución que contiene a una temperatura dada tanto soluto como puede disolver se dice que es *saturada.* Cualquier solución que tiene una cantidad menor que aquélla se denomina *no saturada* y si contiene una cantidad mayor se llama *sobresaturada.* Este último tipo de solución existe

únicamente en deficiencia de solvente y es sumamente inestable, pues la simple agitación de una diminuta cantidad de soluto basta siempre para provocar la precipitación del exceso de éste. Para conocer el estado de una solución con respecto a la saturación basta agregar a aquélla un poco de soluto, si éste se disuelve, la solución es no saturada; si no se disuelve más, es saturada y si hay precipitación, la solución original estaba sobresaturada.

FACTORES QUE MODIFICAN LA SOLUBILIDAD

La cantidad de una sustancia que se disuelve en otra depende de la naturaleza del soluto y del solvente, de la temperatura y la presión. En general, el efecto de la temperatura es muy pronunciado y su dirección depende del calor de solución. Si una sustancia se disuelve hasta la saturación con desprendimiento de calor, la solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura. Por otra parte, si una sustancia se disuelve con absorción de calor, la solubilidad se incrementa cuando se eleva la temperatura.

En general, los compuestos de caracter químico análogo, son más fácilmente solubles entre sí que los de carácter diferente. Cuando entre dos sustancias existe semejante química, la solución de ambos guarda un agrupamiento no muy distinto de aquél de las sustancias puras, y ambas se toleran entre sí en solución. Por otra parte, cuando la naturaleza química de las dos sustancias es considerablemente diferente, no se toleran, y hay poca tendencia a la disolución. Entre estos dos casos extremos hay un número considerable de estados intermedios, lo cual explica el amplio intervalo de solubilidad entre sí de las diversas sustancias.

Estos puntos se ilustran con los fenómenos hallados en la solubilidad mutua de los líquidos. Cuando el alcohol y el agua, muy próximos químicamente, se mezclan, se disuelven entre sí en todas las proporciones, es decir, no hay límite de saturación, y se dice que tales sustancias son *miscibles completamente*. A diferencia de ellas, dos líquidos como el agua y el mercurio no se disuelven entre sí y son *totalmente inmiscibles*. Entre estos dos tipos límite, hay pares como el éter y el agua, que se disuelven uno en otro en pequeña proporción. Así, el éter puro disuelve cierta cantidad de agua para formar una solución saturada de agua en éter, mientras que el agua disuelve una cantidad limitada de éter dando una solución saturada de éter en agua. En consecuencia, con proporciones elevadas de uno u otro de estos líquidos se puede obtener una solución totalmente miscible. Sin embargo, cuando se toman proporciones fuera de estos límites de saturación, se forman dos capas, una constituida de una solución de éter en agua, y otra de agua en éter. Los pares líquidos de esta clase son *parcialmente miscibles*.

TIPOS DE SOLUCIONES

Aunque es posible preparar soluciones con muchos componentes, nuestra atención se centrará en las binarias, es decir, aquéllas que contienen únicamente dos componentes. Como el solvente y soluto pueden ser tanto gases, como líquidos o sólidos, el número de tipos posibles de soluciones binarias que cabe esperar es nueve, y son:

1. Solución de un gas en otro gas.
2. Solución de un líquido en un gas.
3. Solución de un sólido en un gas.
4. Solución de un gas en un sólido.
5. Solución de un líquido en un sólido.
6. Solución de un sólido en un sólido.
7. Solución de un gas en un líquido.
8. Solución de un sólido en un líquido.
9. Solución de un líquido en otro líquido.

De estos tipos, los tres últimos son los más comunes y familiares. Los demás exigen algún comentario.

Todos los gases son miscibles en todas las proporciones y dan soluciones cuyas propiedades son casi aditivas si la presión total a que se hallan sometidos no es muy grande. Bajo estas últimas condiciones la presión total y parcial está regida por la Ley de Dalton, y su volumen total por la ley de Amagat. Ambos principios se han discutido ya.

La vaporización de un líquido y la sublimación de un sólido en una fase gaseosa se pueden considerar como una solución de aquellas sustancias en un gas. Estos procesos comprenden primero la conversión del líquido o sólido en vapor, y la solución siguiente del vapor en gas. Puesto que las presiones de vaporización y sublimación de una sustancia son fijas a cierta temperatura, las cantidades de líquido y sólido que vaporizan en un volumen dado de gas, están limitadas por la cantidad necesaria para establecer las presiones de equilibrio.

Los gases y los líquidos se disuelven en los sólidos para formar aparentemente soluciones homogéneas verdaderas. Así hay ejemplos como la solubilidad del hidrógeno en el paladio y la del benceno líquido en iodo sólido. Ambas soluciones son sólidas.

Cuando dos sólidos se disuelven entre sí, las soluciones formadas pueden ser completa o parcialmente miscibles, según la naturaleza de las sustancias comprendidas y la temperatura. Así tenemos por ejemplo a los sulfatos dobles de potasio y amonio, de cobre y hierro, y los alumbres de potasio y amonio. También hay muchos pares metálicos que forman soluciones sólidas, por ejemplo, el oro y platino; el oro y el paladio; la plata y el paladio,

y el cobre y el níquel. Como la formación de una solución sólida tendría lugar de una forma muy lenta cuando los materiales se encuentran en esa fase, es necesario recurrir a la cristalización, bien desde la solución en el caso de las sales o a partir de materiales fundidos en el caso de metales, si queremos obtener dichas soluciones sólidas.

La temperatura no ejerce influencia en la solubilidad, cuando las sustancias comprendidas en la formación de una solución sólida son totalmente miscibles en estado sólido, en cambio, sí la ejerce cuando la miscibilidad es parcial. Algunas sustancias son completamente miscibles en estado sólido a temperaturas elevadas y parcialmente a otras más bajas. También hay otras posibilidades, pero se discutirán con mayor detalle en el capítulo de la Regla de las Fases.

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LAS SOLUCIONES

La energía libre total de una solución, F, viene dada por la ecuación (8) del capítulo 3, esto es

$$F = \bar{F}_1 n_1 + \bar{F}_2 n_2 + \cdots \tag{1}$$

donde $\bar{F}_1$, $\bar{F}_2$, etc., son las energías libres molares parciales de los constituyentes de la solución y n_1, n_2, etc., son los números de moles de los diversos constituyentes, presentes. Análogamente, la entropía y la entalpía total están dadas por las relaciones

$$S = \bar{S}_1 n_1 + \bar{S}_2 n_2 + \cdots \tag{2}$$
$$H = \bar{H}_1 n_1 + \bar{H}_2 n_2 + \cdots \tag{3}$$

Como $F = H - TS$, se deduce en seguida desde las ecuaciones (1), (2) y (3) que

$$\bar{F}_1 = \bar{H}_1 - T\bar{S}_1 \tag{4}$$
$$\bar{F}_2 = \bar{H}_2 - T\bar{S}_2 \tag{5}$$

e igual es válido para los diversos constituyentes de una solución. De nuevo, las ecuaciones (28), (29) y (30) del capítulo 6 se aplican a los constituyentes de la solución, y así resulta para cada uno de ellos

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_i}{\partial T}\right)_{n,P} = -\bar{S}_i \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_i}{\partial P}\right)_{n,T} = \bar{V}_i \tag{7}$$

y

$$\left[\frac{\partial(\bar{F}_i/T)}{\partial T}\right]_{n,P} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \tag{8}$$

En estas ecuaciones, n indica la constancia de la concentración de la solución, es decir, se mantienen constantes n_1, n_2, etc.

Por medio de la ecuación (51) del capítulo 6, podemos escribir que la energía libre molar parcial de cada constituyente de una solución es igual a:

$$\bar{F}_i = \bar{F}_i^0 + RT \ln a_i \tag{9}$$

donde $\bar{F}_i^0$ es la energía libre molar parcial del constituyente i, en un estado estándar conveniente, y a_i, es su actividad en la solución a una concentración dada. El estado particular elegido como tipo es arbitrario. Al tratar con soluciones de sustancias totalmente miscibles, es usual tomar como estado tipo el de los componentes de la solución en estado puro. Bajo estas condiciones, $\bar{F}_i^0$ es idéntico a F_i^0, de la sustancia pura; es decir, $\bar{F}_i^0 = F_i^0$, y de aquí que los estados tipo son los mismos que los definidos en el capítulo 6. De nuevo, si empleamos fracciones molares para expresar las concentraciones, a_i puede relacionarse con N_i mediante la ecuación:

$$a_i = N_i \gamma'_i \tag{10}$$

donde γ'_i es un coeficiente de actividad que permite convertir N_i en a_i. Sobre esta base la ecuación (9) de $\bar{F}_i$ se transforma en

$$\bar{F}_i = F_i^0 + RT \ln N_i \gamma'_i \tag{11}$$

Otro método usado frecuentemente para definir los estados tipo emplea la definición anterior únicamente para el solvente, es decir, $\bar{F}_1^0 = F_1^0$ y $a_1/N_1 = \gamma'_1 = 1$, cuando $N_1 \rightarrow 1$. Al mismo tiempo, para un soluto que no se disocia, se tiene que:

$$a_2 = N_2 \gamma'_2 \tag{12}$$

donde γ'_2 es el coeficiente de actividad del soluto y la definición se completa diciendo que:

$$\gamma'_2 = \frac{a_2}{N_2} = 1; \quad \text{cuando } N_2 \rightarrow 0 \tag{13}$$

Aquí se toma como punto de referencia una solución cuyo soluto está diluido a infinito de solvente, y en este estado tenemos que $a_2 = N_2 = 0$ y $\gamma'_2 = 1$. Por lo tanto, la concentración de la solución que tiene $a_2 = N_2\gamma'_2 = 1$ se convierte en el estado tipo para el soluto y, en este estado, $\bar{F}_2 = \bar{F}_2^0$. Las definiciones de los estados tipo y referencia para solutos que se disocian se discutirán en el capítulo 11.

Ecuaciones análogas a (12) y (13) se usan para relacionar a_2 con las concentraciones expresadas en otras unidades distintas a las fracciones mo-

lares. Así, si deseamos expresar C en moles por litro, tendremos:

$$a_2 = C_2 f_2 \tag{14}$$

y

$$f_2 = \frac{a_2}{C_2} = 1; \text{ cuando } C_2 \to 0 \tag{15}$$

Aquí f_2 es el coeficiente de actividad del soluto para la concentración C en moles por litro. De nuevo, si deseamos usar la molalidad m y el coeficiente de actividad γ_2, entonces

$$a_2 = m_2 \gamma_2 \tag{16}$$

y

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{m_2} = 1; \text{ cuando } m_2 \to 0 \tag{17}$$

En base a estas definiciones $\gamma'_2 = f_2 = \gamma_2 = 1$ en soluciones diluidas a infinito pero, para otras concentraciones, los diversos coeficientes de actividad en general tendrán valores diferentes para una solución de concentración dada.

EL PROCESO DE SOLUCION

Consideremos el proceso

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 = \text{Solución} \tag{18}$$

en el cual se mezclan n_1 moles de sustancia pura A_1 con n_2 de A_2 también pura y forman una solución binaria. El cambio de ΔG_m en cualquier propiedad termodinámica extensiva de un sistema a una temperatura y presión dadas es entonces

$$\Delta G_m = G - (n_1 G_1^0 + n_2 G_2^0) \tag{19}$$

donde G es la propiedad de la solución, y G_1^0 y G_2^0 los valores de la propiedad por mol para los dos constituyentes puros. De nuevo, como G está dada por

$$G = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 \tag{20}$$

entonces la inserción de la ecuación (20) en la (19) nos da

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= (n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2) - (n_1 G_1^0 + n_2 G_2^0) \\ &= n_1(\bar{G}_1 - G_1^0) + n_2(\bar{G}_2 - G_2^0) \\ &= n_1 \overline{\Delta G}_1 + n_2 \overline{\Delta G}_2 \end{aligned} \tag{21}$$

donde

$$\overline{\Delta G}_1 = \bar{G}_1 - G_1^0 \tag{22}$$

y

$$\overline{\Delta G}_2 = \bar{G}_2 - G_2^0 \tag{23}$$

En estas ecuaciones ΔG_m representa el cambio integral de alguna propiedad termodinámica como resultado de un proceso de mezcla, mientras que $\Delta\bar{G}_1$ y $\Delta\bar{G}_2$ representan las variaciones en las cantidades molares parciales correspondientes a la propiedad involucrada.

La ecuación (21) al aplicarse al cambio de energía libre que acompaña al proceso de mezcla nos da:

$$\Delta F_m = n_1(\bar{F}_1 - F_1^0) + n_2(\bar{F}_2 - F_2^0) \tag{24}$$

Análogamente obtenemos para los cambios de calor, entropía y volumen de mezcla

$$\Delta H_m = n_1(\bar{H}_1 - H_1^0) + n_2(\bar{H}_2 - H_2^0) \tag{25}$$
$$\Delta S_m = n_1(\bar{S}_1 - S_1^0) + n_2(\bar{S}_2 - S_2^0) \tag{26}$$
$$\Delta V_m = n_1(\bar{V}_1 - V_1^0) + n_2(\bar{V}_2 - V_2^0) \tag{27}$$

Además, a una temperatura T, la energía libre, entropía y calor de mezcla están relacionadas entre sí mediante la ecuación

$$\Delta F_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \tag{28}$$

La ecuación (24) se puede escribir de otra manera al tener en cuenta la ecuación (9). En base a considerar a los constituyentes puros como estados tipo, la ecuación (9) nos da

$$\bar{F}_i = F_i^0 + RT \ln a_i \tag{29}$$

y de aquí tendremos, para los constituyentes de una solución binaria, que

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = RT \ln a_1 \tag{30}$$

y

$$\bar{F}_2 - F_2^0 = RT \ln a_2 \tag{31}$$

Al sustituir estas expresiones en la ecuación (24), resulta que ΔF_m

$$\Delta F_m = n_1 RT \ln a_1 + n_2 RT \ln a_2 \tag{32}$$

En la siguiente sección se verá como mediante la ecuación (32), es posible hallar el valor de ΔF_m.

CONDICION DE EQUILIBRIO ENTRE FASES

Hemos visto, en la página 219, que la condición de equilibrio entre las fases de una sustancia pura, a temperatura y presión constantes, es que la energía libre molar de la sustancia sea igual en todas las fases.

La pregunta ahora se formulará así: ¿Cuál es la condición de equilibrio entre las fases cuando éstas no son puras, es decir, cuando hay soluciones? Para contestar esta pregunta, consideremos un sistema compuesto de varias fases, cada una de las cuales contiene cierto número de componentes. La energía libre total de cada fase estará dada, en general, por la ecuación (1) de este capítulo.

Prestemos ahora atención a dos cualesquiera de las fases presentes, y supongamos que dn_1, dn_2, etc., moles de los diversos constituyentes se transfieran de una fase a otra, manteniendo constantes la T y P. La disminución de energía libre de una de ellas será entonces

$$dF = \bar{F}_1 dn_1 + \bar{F}_2 dn_2 + \cdots$$

mientras que el incremento de energía libre en la segunda será

$$dF' = \bar{F'}_1 dn_1 + \bar{F'}_2 dn_2 + \ldots$$

El cambio neto de dicha energía debida a esa transferencia, dF, es

$$dF = dF' - dF = (\bar{F'}_1 - \bar{F}_1) dn_1 + (\bar{F'}_2 - \bar{F}_2) dn_2 + \cdots$$

Sin embargo, cuando hay equilibrio entre las dos fases, tendremos $(dF)_{T,P} = 0$, ó

$$(\bar{F'}_1 - \bar{F}_1) dn_1 + (\bar{F'}_2 - \bar{F}_2) dn_2 + \cdots = 0 \qquad \textbf{(33)}$$

De nuevo, como la transferencia de cada constituyente de una fase a otra puede hacerse independientemente, se sigue también que cada término de la ecuación (33) debe ser cero, esto es:

$$(\bar{F}'_1 - \bar{F}_1) dn_1 = (\bar{F}'_2 - \bar{F}_2) dn_2 = (\bar{F}'_i - \bar{F}_i) dn_i = 0 \qquad (34)$$

Además, como dn_1, dn_2 etc., no son cero, deben serlo los otros términos y de aquí que: $F'_1 = F_1$; $F'_2 = F_2$, y así sucesivamente. Finalmente, como el mismo argumento puede repetirse para un par de fases cualquiera que se elija, el resultado anterior es válido para todos, es decir, que para las fases de un sistema en equilibrio resulta

$$\bar{F}_1 = \bar{F}'_1 = \bar{F}''_1 \text{ etc.} \qquad \textbf{(35a)}$$

$$\bar{F}_2 = \bar{F}'_2 = \bar{F}''_2 \text{ etc.} \qquad \textbf{(35b)}$$

o, en general

$$\bar{F}_i = \bar{F}'_i = \bar{F}''_i \text{ etc.} \qquad \textbf{(35c)}$$

La ecuación (35) establece que para el equilibrio a T y P constantes en un sistema multicomponente con numerosas fases, la energía libre molar parcial de cada constituyente debe ser igual en todas las fases. Si una de ellas es una sustancia pura, las deducciones anteriores se aplican aún, excepto que ahora $\bar{F}_i$ para esta sustancia en la fase pura se hace igual a $F^0{}_i$.

EQUILIBRIO ENTRE UNA SOLUCION Y SU FASE DE VAPOR

Consideremos una solución que contiene componentes volátiles. Si se coloca en un espacio evacuado, se producirá una fase de vapor que contiene los constituyentes de la solución. Las condiciones que deben regir en el

sistema para que exista equilibrio entre la solución y la fase de vapor se obtienen así.

La energía libre molar del constituyente i en la fase de gas está dada por la ecuación (54) del capítulo 6, esto es,

$$F_{i(g)} = F^0_{i(g)} + RT \ln f_{i(g)} \tag{36}$$

donde el subíndice g se refiere al gas. De nuevo la energía libre molar parcial del mismo constituyente en solución está dada por la ecuación (29) en este capítulo

$$\overline{F}_i = F^0_i + RT \ln a_i \tag{37}$$

Para el equilibrio entre la solución y la fase gaseosa tendremos $F_{i(g)} = \overline{F}_i$. En consecuencia, de las ecuaciones (36) y (37) resulta:

$$F^0_{i(g)} + RT \ln f_{i(g)} = F^0_i + RT \ln a_i$$

ó

$$\ln \frac{f_{i(g)}}{a_i} = \frac{F^0_i - F^0_{i(g)}}{RT} \tag{38}$$

Como a una temperatura dada el lado derecho de la ecuación (38) es constante la cantidad que abarca el logaritmo debe ser constante también, y así resulta

$$\frac{f_{i(g)}}{a_i} = K \tag{39}$$

Para evaluar K, se utiliza el hecho de que, para un constituyente puro i, $a_i = 1$ y $f_{i(g)} = f^0_{i(g)}$ donde este último valor representa la fugacidad del vapor sobre el constituyente puro. Al colocar estas cantidades en la ecuación (39) vemos que $K = f^0_{i(g)}$, y de aquí que la ecuación se convierte en

$$a_i = \frac{f_{i(g)}}{f^0_{i(g)}} \tag{40}$$

La ecuación (40) muestra que la actividad de un constituyente volátil de una solución está dada por la relación de la fugacidad del vapor del constituyente en equilibrio con la solución dividida por la fugacidad del vapor en equilibrio con el constituyente puro. De nuevo, $f_{i(g)} = P_i \gamma_{i(g)}$, donde P_i es la presión de vapor de un constituyente dado sobre la solución y $\gamma_{i(g)}$ es su coeficiente de actividad. Análogamente $f^0_{i(g)} = P^0_i \gamma_{i(g)}$, donde P^0_i es la presión de vapor del constituyente puro y $\gamma_{i(g)}$ su coefifiente de actividad. Al colocar estas identidades en la ecuación (40) resulta

$$a_i = \frac{P_i \gamma_{i(g)}}{P^0_i \gamma^0_{i(g)}} \tag{41}$$

Finalmente, si los vapores se comportan como gases ideales, entonces $\gamma_{i(g)} = \gamma^0_{i(g)} = 1$, y la ecuación (41) es simplemente

$$a_i = \frac{P_i}{P^0_i} \tag{42}$$

Así a_i se obtiene de las presiones de vapor del constituyente sobre la solución y cuando es puro.

La sustitución de la ecuación (41) en la (32) nos da para la energía libre de mezcla de una solución binaria

$$\Delta F_m = n_1RT \ln \frac{P_1\gamma_{1(g)}}{P_1^0\gamma_{1(g)}^0} + n_2RT \ln \frac{P_2\gamma_{2(g)}}{P_2^0\gamma_{2(g)}^0} \tag{43}$$

Cuando los gases se comportan idealmente, los valores de las γ se hacen la unidad, y la ecuación (43) se simplifica.

$$\Delta F_m = n_1RT \ln \frac{P_1}{P_1^0} + n_2RT \ln \frac{P_2}{P_2^0} \tag{44}$$

Aquí, todas las cantidades son directamente medibles y por lo tanto ΔF_m se obtiene fácilmente a partir de los datos de la presión de vapor.

SOLUCIONES IDEALES

De igual forma que fue conveniente colocar un gas ideal como criterio de conducta de un gas cualquiera, resulta aconsejable también, definir una solución ideal en función de cuyas propiedades predecibles pueda evaluarse la conducta de las soluciones reales.

Con este propósito *definiremos una solución ideal como aquélla en que la actividad de cada constituyente es igual a su fracción molar bajo todas las condiciones de temperatura, presión y concentración;* es decir, $a_1 = N_1$, $a_2 = N_2$, etc. Sobre esta base, la ecuación (32) para una solución binaria ideal nos da

$$\Delta F_m = n_1RT \ln N_1 + n_2RT \ln N_2 \tag{45}$$

Como el miembro derecho de la ecuación (45) es independiente de la presión, obtendremos por diferenciación de ΔF_m con respecto a la presión a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial \Delta F_m}{\partial P}\right)_T = \Delta V = 0 \tag{46}$$

Este resultado significa que en la mezcla de dos constituyentes para formar una solución ideal no hay cambio de volumen asociado al proceso, y de aquí que los volúmenes molares parciales de los constituyentes de la solución son idénticos con los volúmenes molares de los constituyentes puros. De nuevo, si dividimos la ecuación (45) por T y diferenciamos $\Delta F_m/T$ respecto a T a P constante, obtendremos

$$\left[\frac{\partial(\Delta F_m/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H_m}{T^2} = 0$$

y entonces

$$\Delta H_m = 0 \tag{47}$$

En consecuencia una solución ideal se forma sin desprendimiento o absorción de calor. Al colocar la ecuación (47) en (28) nos muestra que en una solución ideal $\Delta F_m = -T\ \Delta S_m$, y de aquí que teniendo en cuenta la ecuación (45) resulta

$$\Delta S_m = -[n_1 R \ln N_1 + n_2 R \ln N_2] \qquad \textbf{(48)}$$

La ecuación (48) predice que para una solución ideal ΔS_m es una función de la concentración y cantidad de los constituyentes presentes. A su vez, la ecuación (45) enseña que ΔF_m es una función de estas variables así como la temperatura. Además ninguna ecuación contiene factores específicos de la naturaleza de la sustancia comprendida. En este sentido, estas ecuaciones son análogas a la ley de los gases ideales, que predicen la conducta del gas de manera independiente de las características específicas, naturaleza o estructura de las moléculas del gas.

Las figuras 8-1 y 8-2 muestran una comparación entre las predicciones de las soluciones ideales y la conducta real observada para ΔF_m, ΔH_m y $T\Delta S_m$ de las soluciones binarias de líquidos. Los cálculos dados son por *mol de solución,* es decir $n_1 = N_1$ y $n_2 = N_2$ Además, los datos de la presión de vapor se han corregido para condiciones de no idealidad de

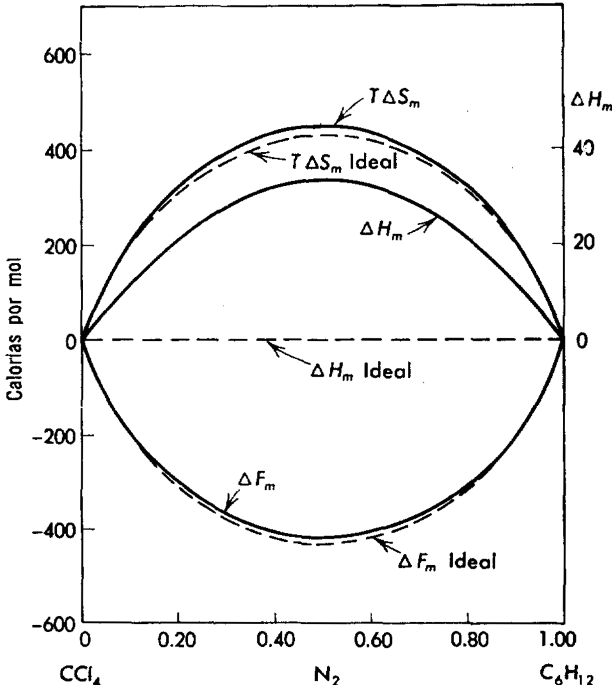


Figura 8–1. Energía libre, calor y entropía de mezcla del sistema tetracloruro de carbono-ciclohexano a 40°C. [Basadas en los cálculos de Maron, Wang y Nakajima, *J. Polymer Sci.,* **46**, 333 (1960).]

gases. La inspección de la figura 8-1 muestra que el sistema tetracloruro de carbono-ciclohexano se aproxima muy estrechamente a una solución ideal. Sin embargo no sucede lo mismo con el sistema acetona-cloroformo, donde todas las propiedades termodinámicas de la solución presentan grandes diferencias de la idealidad.

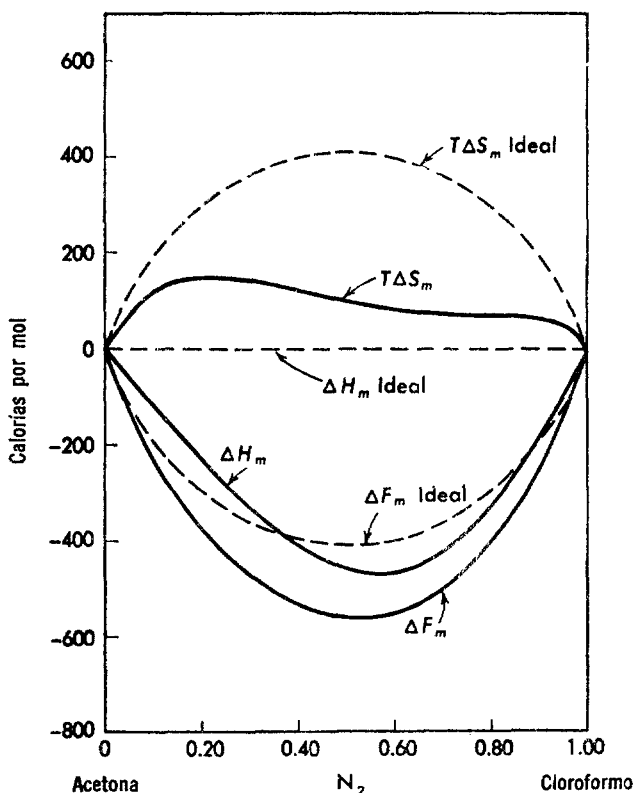


Figura 8–2. Energía libre, calor y entropía de mezcla del sistema acetona-cloroformo a 25°C. [Según cálculos de Maron, Wang y Nakajima, *J. Polymer Sci.*, 46, 333 (1960).]

Una simple descripción de la conducta de las soluciones, se obtiene por un examen de las presiones de vapor, más que a partir de las propiedades de mezcla. Por esta razón debemos considerar de nuevo las presiones de vapor de las soluciones ideales y reales.

PRESION DE VAPOR DE UNA SOLUCION IDEAL

Supongamos que dos líquidos, A_1 y A_2 son volátiles y completamente miscibles, y supongamos además que los dos líquidos se disuelven entre sí

para formar soluciones ideales. En este caso $a_1 = N_1$ y $a_2 = N_2$. Al colocar estas identidades en la ecuación (42) resulta

$$P_1 = N_1 P_1^0 \tag{49}$$

y

$$P_2 = N_2 P_2^0 \tag{50}$$

Las ecuaciones (49) y (50) son expresiones de la *Ley de Raoult,* que establece que la *presión de vapor parcial del constituyente volátil de una solución es igual a la presión del vapor del constituyente puro multiplicada por la fracción molar de tal constituyente en la solución.* De estas ecuaciones la presión total de vapor P sobre tal solución es

$$\begin{aligned} P &= P_1 + P_2 \\ &= P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 \end{aligned} \tag{51}$$

Y como $N_1 = 1 - N_2$ la ecuación (51) nos da

$$\begin{aligned} P &= P_1^0(1 - N_2) + P_2^0 N_2 \\ &= (P_2^0 - P_1^0)N_2 + P_1^0 \end{aligned} \tag{52}$$

Para cualquier sistema y temperatura dados P_1^0 y P_2^0 son constantes, y una gráfica de P contra N_2 deberá ser una línea recta con $P = P_1^0$ a $N_2 = 0$ y $P = P_2^0$ a $N_2 = 1$.

Tal gráfica, dada por la línea continua de la figura 8-3, muestra que las presiones totales de las soluciones ideales quedan sobre una línea recta que une P_1^0 y P_2^0. A su vez, las líneas de trazos nos dan las gráficas de las ecuaciones (49) y (50) de las *presiones parciales* de los componentes *individuales de la solución.*

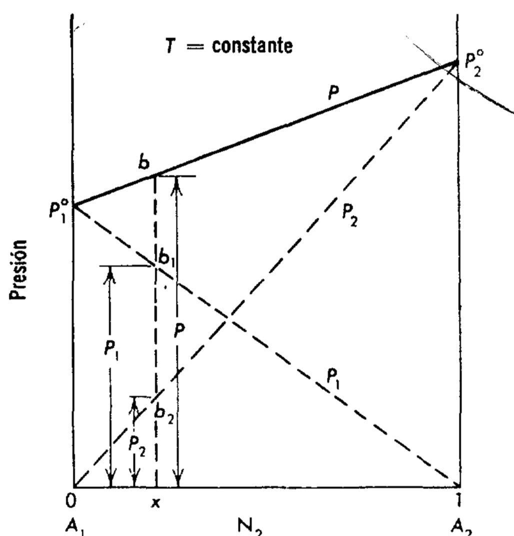


Figura 8–3. Presiones de vapor total y parcial de las soluciones ideales.

Estas varían linealmente desde $P_1 = P_1^0$ y $P_2 = 0$ a $N_2 = 0$ hasta $P_1 = 0$ y $P_2 = P_2^0$ a $N_2 = 1$. En todas las concentraciones intermedias la presión total es la suma de las presiones parciales. Así, a $N_2 = x$, P_1 es igual a la distancia de b_1x, $P_2 = b_2x$, y $P = b_1x + b_2x = bx$.

Las relaciones anteriores exigen que se cumpla la Ley de Raoult para las presiones totales y parciales como una función de las fracciones molares de los constituyentes *en solución*. Para obtener una relación entre la composición de una solución y la composición del vapor sobre el mismo, designamos a Y_2 como la fracción molar de A_2 *en el vapor* sobre una solución de composición N_2. Entonces de acuerdo con la Ley de Dalton de las presiones parciales

$$Y_2 = \frac{P_2}{P} \tag{53}$$

Pero $P_2 = P_2^0 N_2$, mientras que P está dada por la ecuación (52). En consecuencia:

$$Y_2 = \frac{P_2^0 N_2}{(P_2^0 - P_1^0)N_2 + P_1^0} \tag{54}$$

Esta ecuación muestra que hay una composición definida del vapor que corresponde a cada composición de la solución y que Y_2 y N_2 no son iguales salvo cuando $P_1^0 = P_2^0$.

Con ayuda de la ecuación (54) se puede construir una curva de presiones de vapor-composición del vapor para soluciones que siguen la ley de Raoult que muestran la composición del vapor correspondiente a una composición particular de la solución. Una curva tal, calculada a una temperatura constante para $P_1^0 = 147$ mm y $P_2^0 = 396$ mm de Hg se muestra en la figura 8-4. La línea recta nos da la presión total de vapor sobre

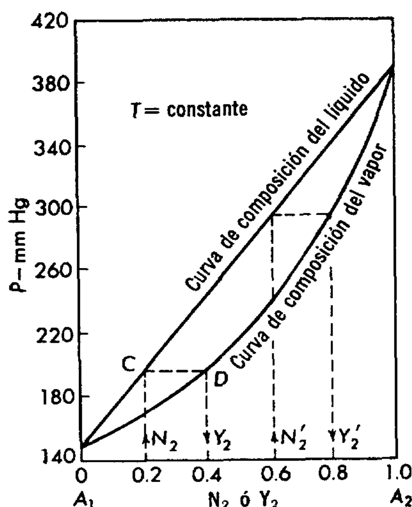


Figura 8–4. Curvas de composición del líquido y vapor, de una solución ideal.

la solución como una función de la fracción molar N_2, mientras que la curva que queda debajo de aquella recta representa la presión del vapor total como un función de la fracción molar de A_2 en el vapor, Y_2. Para obtener la composición del vapor correspondiente por ejemplo a una solución para la cual $N_2 = 0.2$, nos movemos verticalmente hasta el punto C para obtener la presión de vapor total de la solución. Esta misma presión se establece también en la curva de composición de vapor por el punto D, que corresponde a la composición $Y_2 = 0.402$, y de aquí que para los líquidos en cuestión cuando $N_2 = 0.2$, $Y_2 = 0.402$. Análogamente, cuando $N'_2 = 0.6$, $Y'_2 = 0.803$. Se observará que el vapor es siempre más rico en A_2 que la solución, es decir, el vapor es más rico en el componente más volátil.

PRESION DE VAPOR DE LOS PARES LIQUIDOS REALES

Unos pocos sistemas líquidos miscibles binarios obedecen la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones. Uno de ellos, el par dibromo etileno-dibromo propileno a 85.05°C, se muestra en la figura 8-5. Otros ejemplos los constituyen los pares benceno-dicloro etileno, el tetraclo-

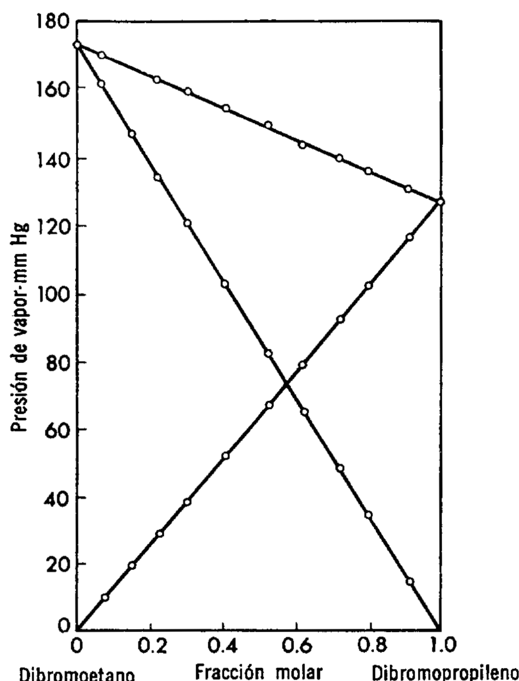


Figura 8-5. Presiones de vapor del sistema dibromo etileno-dibromo propileno a 85.05°C.

ruro de carbono-cloruro estánnico y el cloro benceno-bromo benceno. La mayoría de los sistemas sin embargo, se desvían de la ley de Raoult en mayor o menor grado, dependiendo de la naturaleza de los líquidos y la temperatura.

El carácter de las desviaciones de la ley de Raoult puede juzgarse en las figuras 8-6, 8-7 y 8-8, que muestran las presiones totales y parciales de algunos sistemas en su dependencia con la fracción molar. Con el par tetracloruro de carbono-ciclohexano, que se muestra en la figura 8-6, la presión total así como las parciales presentan desviaciones positivas de

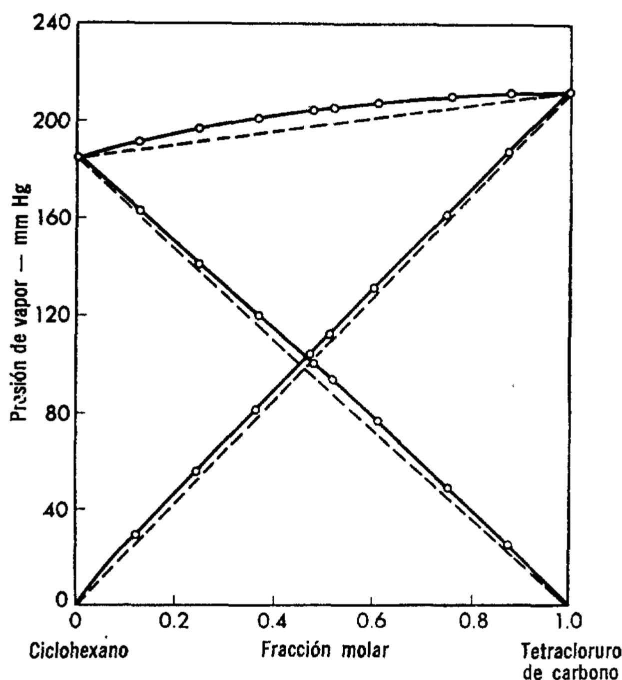


Figura 8–6. Presiones de vapor del sistema ciclohexano-tetracloruro de carbono a 40°C. [Según Scatchard, Wood y Mochels, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3208 (1939).]

la ley de Raoult pero la presión total es siempre intermedia entre las de vapor de los dos componentes puros. Análogamente con el sistema disulfuro de carbono-aldehído metílico, figura 8–7, las desviaciones de la ley de Raoult son positivas, pero las curvas de presión de vapor total tienden a un *máximo* que está por encima de la presión de vapor de cada constituyente. Por otra parte, el par cloroformo-acetona, figura 8-8, exhibe desviaciones negativas de la ley de Raoult que conducen a un *mínimo* en la presión de vapor total del sistema, es decir, las presiones de vapor de ciertas concentraciones de la solución se hallan por debajo de las de cualquiera de los constituyentes puros.

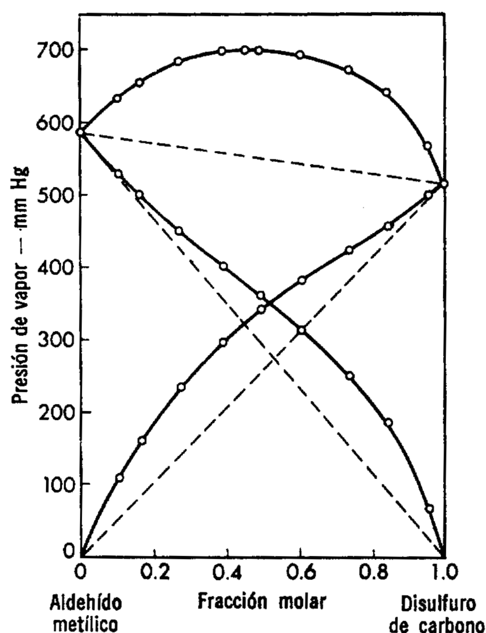


Figura 8–7. Presiones de vapor del sistema metilal-disulfuro de carbono a 35.2°C.

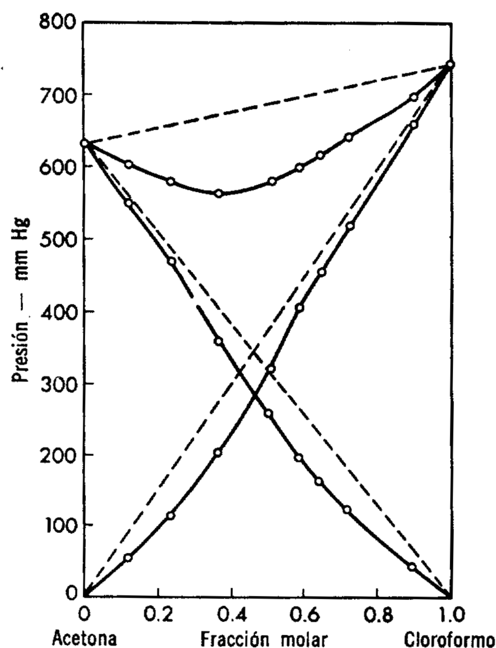


Figura 8–8. Presiones de vapor del sistema acetona-cloroformo a 55.1°C.

Las curvas de presión dadas en las figuras 8-6, 8-7 y 8-8 son típicas de la conducta de la presión de vapor de los pares líquidos volátiles. En base a estos diagramas, todos los pares líquidos miscibles se clasifican en tres tipos generales que son:

TIPO I. Sistemas cuya presión total de vapor es *intermedio* entre aquellos de los componentes puros. Ejemplo: tetracloruro de carbono-ciclohexano, tetracloruro de carbono-benceno, benceno-tolueno, agua-alcohol metílico.

TIPO II. Sistemas que exhiben un *máximo* en la curva de presión total de vapor. Ejemplo: Disulfuro de carbono-aldehído metílico, disulfuro de carbono-acetona, benceno-ciclohexano, benceno-alcohol etílico, cloroformo-alcohol etílico, y agua y alcohol etílico o *n*-propílico.

TIPO III. Sistemas que exhiben un *mínimo* en la curva de presión de vapor total. Ejemplo: Cloroformo-acetona, éter metílico-cloruro de hidrógeno, piridina-ácido acético, y agua y ácido fórmico, nítrico, clorhídrico o bromhídrico.

Las curvas de presión de vapor-composición del *líquido* de estos diversos tipos, junto con las correspondientes de presión de vapor-composición de *vapor* se ilustran en la figura 8-9. Todas estas curvas corresponden a una temperatura constante.

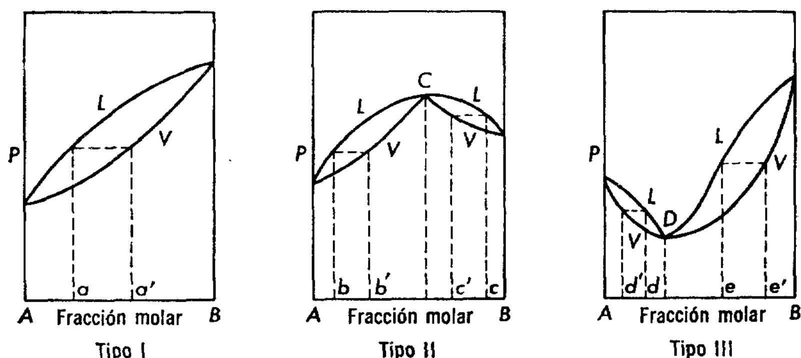


Figura 8-9. Tipos de diagramas binarios de presión de vapor (temperatura constante)

Se observará que en todos los tipos las curvas de composición de vapor quedan *debajo* de las de composición de líquido, y que en los tipos II y III las dos curvas se tocan en los puntos de presión de vapor máximo y mínimo respectivamente. En ellos por esta razón, las composiciones de la solución y vapor son idénticas, y los diagramas de los tipos II y III pueden considerarse como compuestos de dos curvas del tipo I, una para *A* puro y una solución con una presión máxima o mínima de vapor *C* o *D*, y la

otra de una solución de una presión máxima o mínima de vapor *C* o *D* y componente puro *B*. La posición de las curvas de composición de vapor respecto a las del líquido se deduce del hecho de que a partir de una mezcla constituida por dos sustancias volátiles en solución, aquélla que posea una presión de vapor más alta se volatilizará más que aquélla de presión de vapor baja, dando una composición de vapor más rica en el constituyente más volátil que la solución.

Así, en el par líquido del tipo I que se muestra en la figura 8-9; *B* es más volátil que *A*, y en consecuencia el vapor sobre todas las concentraciones de la solución debe ser más rico en *B* que lo es la solución. De aquí, la composición de vapor que corresponde al punto *a* en el diagrama debe quedar más próximo a *B* que el punto *a*, y esto es posible sólo si la curva de composición de vapor está debajo de la curva de composición del líquido. Como el diagrama muestra, la composición del vapor que corresponde a *a* es *a'*, una mezcla considerablemente más rica en *B* que lo es *a*. Por la misma razón todas las mezclas comprendidas entre *A* y *C* en el tipo II deben tener vapores más ricos en *B* que la solución, mientras que todas las mezclas entre *C* y *B* deben ser más ricas en *A*, que la solución. Estas condiciones se satisfacen, en el diagrama dibujado pues el punto *b'* de composición de vapor que corresponde a un punto como el *b* es más rico en *B*, mientras que la composición que corresponde a *c* es *c'*, más rica en *A*.

De manera análoga, las composiciones de vapor en el tipo III deben ser más ricas en *A* que las soluciones entre *A* y *D* y más ricas en *B* entre *D* y *B*. Estas condiciones se satisfacen de nuevo por el diagrama dibujado como puede verificarse por los dos puntos indicados, *d* con una composición de vapor *d'* y *e* con una *e'*.

DIAGRAMAS DE PUNTO DE EBULLICION DE MEZCLAS BINARIAS MISCIBLES

Como a una temperatura dada el vapor sobre una solución es más rico en el componente más volátil que la solución, ésta se desplaza en composición hacia el constituyente menos volátil, eliminando su vapor. Si condensamos los vapores y removemos los nuevos vapores formados sobre el condensado, los nuevos vapores serán mucho más ricos en el constituyente más volátil que las soluciones de las cuales procede. Al repetir este proceso es posible obtener una concentración del constituyente más volátil en el vapor y una concentración del constituyente menos volátil en la solución. Este proceso de concentrar los constituyentes se conoce como destilación fraccionada; y como el proceso descrito se verifica a temperatura constante, puede designarse como una destilación fraccionada isotérmica.

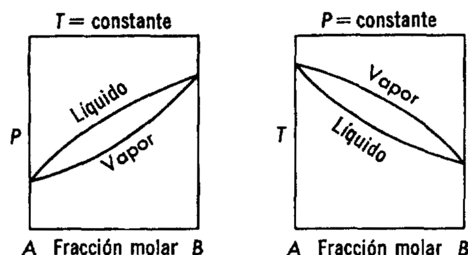
En la práctica es más conveniente llevar a cabo una destilación a presión constante que a temperatura constante. A una presión de confina-

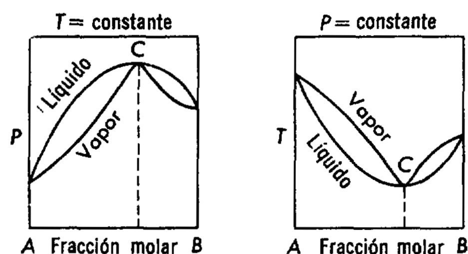
miento dada una solución de composición definida hervirá a una temperatura a la cual su presión de vapor *total* es la misma que la presión de confinamiento. Si designamos por P a esta última presión, la condición para ebullición se escribirá así $P = P_A + P_B$. Así a una presión atmosférica una solución hervirá a la temperatura en que la presión total de vapor se hace igual a 760 mm de mercurio. Como distintas composiciones de una solución tienen presiones de vapor diferentes, se sigue que distintas soluciones no alcanzarán una presión de vapor total equivalente a la de confinamiento a la misma temperatura y por lo tanto, hervirán a temperaturas distintas. En general, las soluciones de presión baja de vapor hervirán a temperaturas mayores que aquéllas cuya presión de vapor es alta.

Este último hecho permite la construcción de varios tipos de diagrama de composición-temperatura que corresponden a tres tipos generales de diagramas de composición-presión-vapor ya discutidos. Estos se muestran en la figura 8-10. En el tipo I la presión de vapor de A es la mínima del sistema y la de B es la máxima, mientras que la presión de vapor de todas las composiciones posibles entre A y B son intermedias entre las dos. En consecuencia a presión constante el punto de ebullición de A será el máximo del sistema y el de B el mínimo, mientras que todos los debidos a distintas composiciones de A y B serán intermedios y estarán dados por la curva de composición del líquido en la figura. Como el vapor que se libera de una composición particular de la solución debe ser más rico en el constituyente más volátil B, la composición de vapor a una temperatura dada estará *más próxima* a B que la composición del líquido correspondiente, y de aquí que la curva de composición de vapor debe quedar ahora sobre la curva de composición de líquido, como se mostró. Las mismas consideraciones se aplican a los otros dos tipos. En el tipo II la presión de vapor del sistema es un máximo para la composición C, y de aquí tal solución hervirá a la temperatura mínima, que conduce a un mínimo en la curva de puntos de ebullición. De nuevo como en el tipo III la solución de composición D presenta la presión mínima del vapor del sistema, hervirá a la máxima temperatura, y en consecuencia la curva de puntos de ebullición presenta *un máximo*. En todos los casos las curvas de composición de vapor quedan por arriba de las de composición de líquido por las razones dadas. Por esa razón vemos, que en un sistema cualquiera cuyas presiones de vapor son intermedias entre aquéllas de los constituyentes puros tendrán un diagrama de destilación con puntos de ebullición intermedios tales como el tipo I. Por otra parte, un sistema del tipo de presión de vapor máxima dará un diagrama de destilación con un punto de ebullición mínimo mientras que cualquier sistema del tipo de presión de vapor mínimo dará un diagrama de destilación con un máximo en la curva de puntos de ebullición.

Las concentraciones de los puntos C y D en los diagramas de presión

de vapor y temperatura no son generalmente idénticos. Con el cambio de temperatura hay una tendencia para las composiciones correspondientes a los máximos o mínimos de la presión de vapor a correrse hacia *A* o *B*, dependiendo del sistema en cuestión.





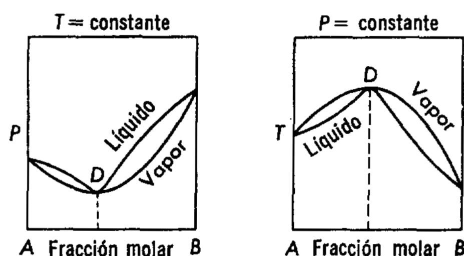


Figura 8-10. Tipos de diagramas de destilación que corresponden a diversos diagramas de presiones de vapor

DESTILACION DE LAS SOLUCIONES BINARIAS MISCIBLES

A causa de las diferencias en los diagramas de destilación de los tres tipos de soluciones, diferirá la conducta de éstas a presión constante de destilación. Consideremos primero un sistema del tipo I (figura 8-11). Si calentamos una solución de composición *a*, la ebullición no comienza hasta

que se alcanza la temperatura T_a. Entonces el vapor que se desprende de a tendrá la composición a'. Como esta última es la más rica en B que la primera, la composición del residuo deberá ser más rico en A, por ejemplo b. La nueva composición del residuo b no hierve hasta que se alcanza la temperatura T_b, que es más elevada que T_a. A su vez el vapor que se desprende de b tendrá la composición b', de nuevo más rica en B, y en consecuencia la composición del residuo será de nuevo más rico en A, y la temperatura ascenderá antes de que el residuo hierva otra vez. Vemos por tanto, que si el proceso descrito continúa, el punto de ebullición de la solución aumenta desde el punto de ebullición T_a hacia el punto T_A de A puro.

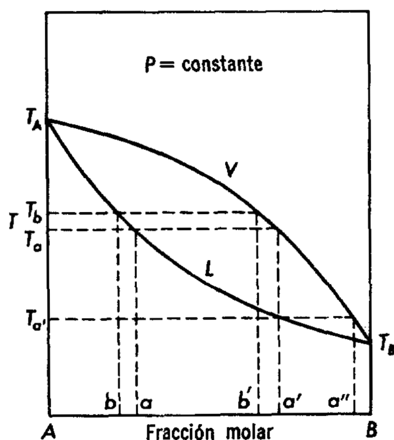


Figura 8–11. Comportamiento de la destilación de las soluciones del tipo I.

Al mismo tiempo la composición del residuo se hace más rico en A que la solución original, y si el proceso se prolonga suficiente tiempo, se obtiene un residuo final de A puro.

Consideremos ahora, qué puede hacerse con los vapores. Si los obtenidos inicialmente de la solución, esto es a', se condensan y destilan de nuevo, el punto de ebullición de la nueva solución será T'_a, y la composición del destilado será a''.Este es otra vez más rico en A que el original. Si el proceso de condensación y redestilación continúa, se obtiene eventualmente un vapor compuesto esencialmente de B puro. Por esa razón, por destilación de una mezcla del tipo I es posible separar los constituyentes en un residuo del constituyente menos volátil A y un destilado del componente más volátil B. Es decir, *los dos constituyentes que forman una solución del tipo I pueden separarse por destilación fraccionada en sus componentes puros.*

Tal separación es imposible, sin embargo, con soluciones del tipo II o III. Consideremos la destilación de una solución del tipo II, figura 8-12,

de la cual el sistema (A) agua-(B) alcohol etílico es un ejemplo destacado. Si destilamos una solución de composición comprendida entre A y C, tal como a, el vapor que se desprende tendrá la composición a' y será más rica en B que el residuo. Por este motivo la composición del residuo se desplaza hacia A, y tenderá a hervir a una temperatura más elevada que la solución original a. Si continúa la destilación, argumentos análogos a los usados con las soluciones del tipo I indican que se obtiene un residuo de A puro, por ebullición a la temperatura T_A. Por otra parte, si los vapores de la solución original a', se condensan y redestilan repetidamente, se obtiene un vapor de composición C. Tal vapor cuando se condensa y

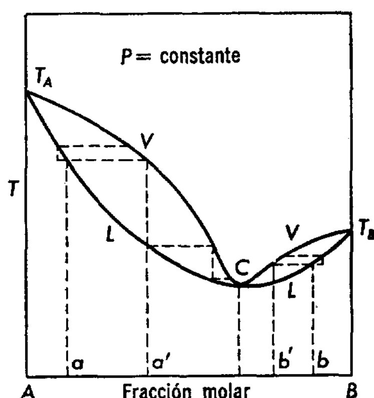


Figura 8-12. Comportamiento de la destilación de las soluciones del tipo II.

destila, produce otra vez vapor de esa composición C; es decir, los vapores que proceden de la solución tendrán igual composición que la misma, y de aquí en adelante no hay posterior separación posible por destilación. En consecuencia, *una mezcla que tiene una composición entre A y C se pueden separar por destilación fraccionada solamente en un residuo de A puro y un destilado final de composición C.* No se puede recuperar B puro.

Por otra parte, si se destila una solución de composición entre C y B, por ejemplo, b, el vapor que se desprende b', será más *rico* en A que la solución original, y de aquí por destilación repetida el residuo tenderá hacia B puro, mientras que el destilado tenderá hacia C. Tales soluciones por destilación total nos darán B puro en el residuo y una mezcla de punto de ebullición constante C en el destilado. No se puede recuperar A por destilación.

El comportamiento de las soluciones del tipo III por destilación será análogo a las de tipo II, con la excepción de que el *residuo tiende hacia la mezcla de punto máximo de ebullición, mientras que los destilados tienden a los constituyentes puros* (fig. 8-13).

Si la mezcla de partida tiene una composición entre *A* y *D*, por ejemplo *a*, el vapor obtenido por destilación *a'*, será más rico en *A* que la solución. De aquí, que la composición del residuo tiende hacia *D* y alcanzará el punto eventualmente. Una redestilación del vapor, nos dará finalmente un destilado de *A* puro. Una mezcla entre *D* y *B*, como *b*, nos dará por destilación un vapor de composición *b'*, más rico en *B* que la solución. Aquí de nuevo el residuo se desplaza hacia *D*, mientras que la redestilación de los vapores tenderá hacia *B*. puro.

En consecuencia, una destilación completa de una mezcla tal como *b* dará un residuo de composición *D* y un destilado de *B* puro.

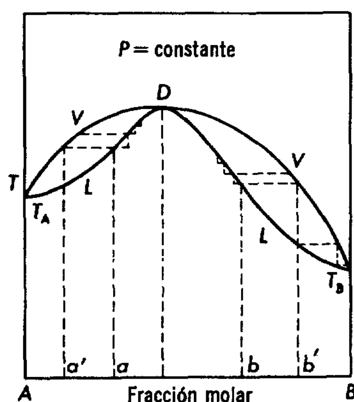


Figura 8–13. Comportamiento de la destilación de las soluciones del tipo III.

Vemos por esa razón, que cualquier sistema binario de este tipo puede separarse por destilación fraccional completa en su residuo de composición *D*, la mezcla de máximo punto de ebullición constante, y un destilado bien sea de *A* o *B* puro, dependiendo de la composición de partida si se encuentra entre *A* y *D* o entre *D* y *B*. Pero una mezcla de composición *D* no es separable por ulterior destilación.

AZEOTROPOS

Las mezclas de punto de ebullición constante descritas con anterioridad se llaman azeótropos. La composición de éstos es marcadamente constante para una presión de confinamiento dada.

Sin embargo, cuando la presión total cambia, varían también el punto de ebullición y la composición del azeotropo, como puede verse en la tabla 8-1. En consecuencia estas mezclas no son compuestos definidos, cuya composición debe permanecer constante en un amplio intervalo de presiones y temperaturas, sino que son mezclas que resultan de la interacción de las fuerzas intermoleculares de la solución.

TABLA 8-1. Efecto de la presión en la composición del azeótropo en el sistema H_2O-HCl

Presión (mm de Hg)	% en peso del HCl en una mezcla de punto de ebullición constante
730	20.314
740	20.290
750	20.266
760	20.242
770	20.218

La tabla 8-2 presenta los puntos de ebullición y composiciones de algunos azeótropos, todos a una presión total de 760 mm. de mercurio.

TABLA 8-2. Puntos de ebullición y composiciones de las mezclas azeotrópicas ($P = 760$ mm de Hg)

Tipo	*A*	*B*	Punto de ebullición (°C)	% en peso de *B*, en el azeótropo
Punto mínimo de ebullición	Agua	Alcohol etílico	78.15	95.57
	Agua	Alcohol propílico-*n*	88.10	71.80
	Alcohol etílico	Benceno	67.8	67.60
	Acido acético	Benceno	80.05	98.00
	Disulfuro de carbono	Acetato de etilo	46.10	3.00
	Piridina	Agua	92.60	43.00
Punto máximo de ebullición	Agua	Acido nítrico	121.0	68.50
	Agua	Acido clorhídrico	108.6	20.24
	Agua	Acido bromídrico	126.0	47.50
	Agua	Acido yodhídrico	127.0	57.00
	Agua	Acido fluorhídrico	114.4	35.60
	Agua	Acido fórmico	107.1	77.50
	Cloroformo	Acetona	64.7	20.00
	Piridina	Acido fórmico	149.0	18.00

LA COLUMNA DE FRACCIONAMIENTO

El tipo de destilación descrito hasta aquí, en el cual el vapor que se elimina está en equilibrio con la masa total del líquido que hierve, se denomina *destilación en equilibrio*. El proceso de separar mezclas por destilación resultaría extremadamente complicado y tedioso de realizarse por

repetidas destilaciones y condensaciones de una manera discontinua. En su lugar esta separación se efectúa continuamente y se conoce como *destilación fraccionada,* empleando aparatos de destilación conocidos como *columnas de fraccionamiento,* figura 8-14.

Una columna de fraccionamiento consta esencialmente de tres partes: de un alambique calentador *A*; de una columna *D*, compuesta de una serie de platos cuya construcción se muestra en la figura; y un condensador *F*. La mezcla precaliente a destilar, se admite por *E* a uno de estos platos y fluye por 2 al plato inferior.

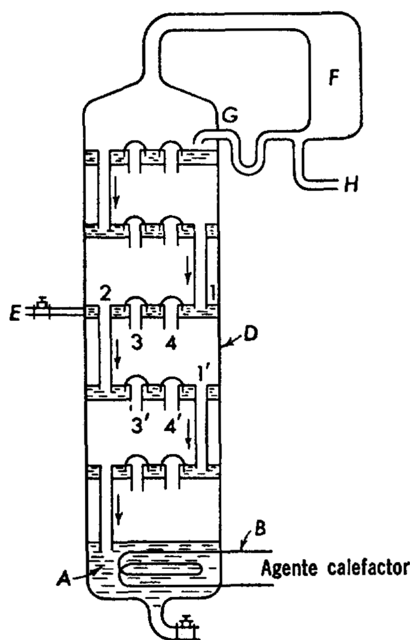


Figura 8–14. Diagrama esquemático de la columna de fraccionamiento.

Sobre éste, el líquido entra en contacto con el vapor que se desplaza hacia arriba del alambique a través de las "cápsulas de paso de burbujas" (bubble caps) 3′ y 4′. Se denominan así porque el vapor debe burbujear a través de la capa del líquido de cada plato antes de su escape. Al hacerlo se condensa parte del contituyente menos volátil, y parte del más volátil se vaporiza del líquido. El vapor que asciende a los siguientes platos por 3 y 4 es más rico en el constituyente más volátil que el vapor del plato inferior mientras que el líquido que rebasa al plato inferior más próximo por 1′ es más rico en el constituyente menos volátil que el líquido que alcanzó el plato de arriba. El resultado neto de estas interacciones es por tanto, una redistribución en favor del constituyente más volátil en el vapor y del menos volátil en el líquido, es decir que esencialmente cada plato actúa como un minúsculo alambique.

Como este proceso se repite en cada plato, es posible, con suficiente número de ellos, separar la mezcla en dos fracciones finales, una del residuo menos volátil que se desplaza hacia el alambique *A*, de donde se extrae y un vapor que pasa de la parte superior de la columna que contiene esencialmente el constituyente más volátil. Este vapor alimenta un condensador *F* donde se licúa. Parte de este líquido se extrae por *H* y parte vuelve a circular por reflujo a la columna a través de *G* a fin de mantener la provisión del destilado esencialmente puro en los platos superiores.

RELACION DEL DESTILADO A RESIDUO

En diversos cálculos se precisa conocer la relación entre el peso del destilado y el del residuo en cada etapa de una destilación en equilibrio. Para una mezcla binaria esta información se obtiene fácilmente del diagrama de destilación.

Consideremos el diagrama dado en la figura 8-15. La abscisa se expresa ahora en porcentaje de peso en vez de fracción molar.

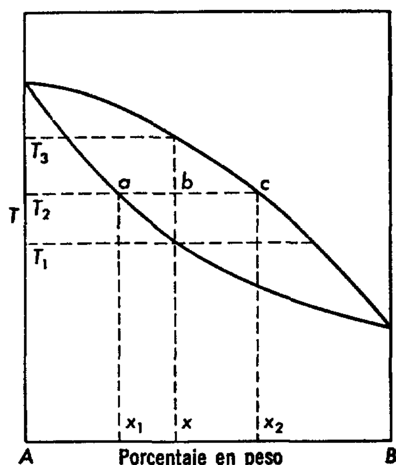


Figura 8–15. Relación de destilado a residuo en la destilación.

Si comenzamos con una mezcla cuyo peso por ciento es x, el sistema será totalmente líquido hasta alcanzar la temperatura T_1. Entonces la solución comienza a hervir, y como el líquido se hace menos concentrado en *B*, el punto de ebullición asciende gradualmente conforme procede la destilación. A una temperatura T_2, si no eliminamos el vapor del sistema, este último tendrá todavía igual composición global que la mezcla del comienzo x, pero ahora estará constituido por líquido de composición x_1 y vapor de composición x_2. Bajo tales condiciones el peso del líquido presente,

W_1, es proporcional a la distancia lineal bc, mientras que el peso de vapor presente, W_2, lo es a la distancia ab; es decir:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{bc}{ab} \tag{55}$$

El argumento que conduce a la ecuación (55) es el siguiente: Si designamos por W el peso total de la mezcla de composición x, entonces

$$W = W_1 + W_2$$

De nuevo, el balance de material del constituyente B nos da

$$Wx = W_1x_1 + W_2x_2$$

y de aquí obtenemos por sustitución para W

$$\begin{aligned}(W_1 + W_2)x &= W_1x_1 + W_2x_2\\ W_1(x - x_1) &= W_2(x_2 - x)\\ \frac{W_1}{W_2} &= \frac{(x_2 - x)}{(x - x_1)}\end{aligned}$$

Pero $(x_2 - x) = bc$; $(x - x_1) = ab$. Por lo tanto, la ecuación (55) se deduce inmediatamente. Esta relación entre pesos y distancias es perfectamente general y se aplica en todas las temperaturas a cualquier porción del diagrama. Debe recordarse sin embargo, cuando la abscisa no es porcentaje en peso sino fracción molar, la relación de las distancias representa las de los números de *moles* de líquido y vapor más bien que sus pesos.

SOLUBILIDAD DE PARES LIQUIDOS PARCIALMENTE MISCIBLES

Temperatura máxima característica de solución. Cuando una pequeña cantidad de anilina se agrega al agua a la temperatura ambiente y se agita la mezcla se disuelve aquélla, formando una sola fase. Sin embargo, cuando se adicionan cantidades mayores de anilina se producen dos capas de líquido. Una de ellas, la inferior, consiste de una pequeña cantidad de agua disuelta en la anilina, mientras que la superior está constituida de una pequeña cantidad de anilina disuelta en agua. Si agregamos de nuevo anilina al sistema, la capa rica en agua disminuye en tamaño y finalmente desaparece dejando sólo una fase líquida compuesta de agua en anilina. Si este experimento se hace a temperatura constante, se encuentra que las composiciones de las dos capas, aunque diferentes entre sí, permanecen constantes en tanto las dos fases se hallen presentes. La adición de pequeñas cantidades tanto de anilina o agua cambia simplemente los volúmenes

relativos de las dos capas, no su composición. A medida que se eleva la temperatura, se encuentra que esta conducta persiste excepto que incrementa la solubilidad mutua de los dos líquidos. A 168° C, la composición de las dos capas se hace idéntica, y de aquí que los dos líquidos son completamente miscibles. En otras palabras, a 168° C., o por encima de esta temperatura, la anilina y el agua se disuelven entre sí en todas las proporciones y dan, al mezclarse, una sola capa líquida.

Esta variación de la solubilidad mutua del agua y anilina con la temperatura se ilustra en la figura 8-16. A 100° C. el punto A representa la composición de la capa rica en agua y el punto A_1 la composición de la

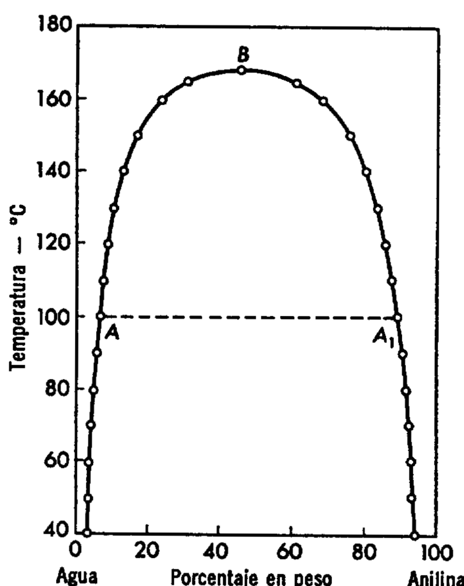


Figura 8–16. Solubilidad mutua del agua y anilina a diversas temperaturas.

capa rica en anilina en equilibrio con A. Entre estos puntos todas las mezclas dan capas de composiciones A y A_1. Fuera de éstas, los dos líquidos son mutuamente solubles a 100°C; es decir, todas las composiciones entre el agua pura y A dan una solución de anilina en agua, y aquéllas comprendidas entre A_1 y anilina pura, dan una solución de agua en anilina. Como iguales argumentos son válidos a otras temperaturas, se deduce que el área en forma de cúpula representa el dominio de existencia de las dos fases líquidas, y el área externa el de una sola capa líquida. La temperatura que corresponde al punto B, es decir, aquélla en que la solubilidad es total, se denomina *temperatura crítica de solución* o bien, *temperatura de consoluto.*

Temperatura mínima característica de solución. La figura 8-17 muestra el efecto de la temperatura en la solubilidad mutua de la trietilamina y el

agua. Los dos líquidos son completamente miscibles a 18.5°C, o una temperatura menor. Así a 30°C, por ejemplo, una solución del 5.6 por ciento de trietilamina en agua está en equilibrio con una que contiene el 4% de agua en trietilamina. La temperatura en la cual los dos líquidos son comple-

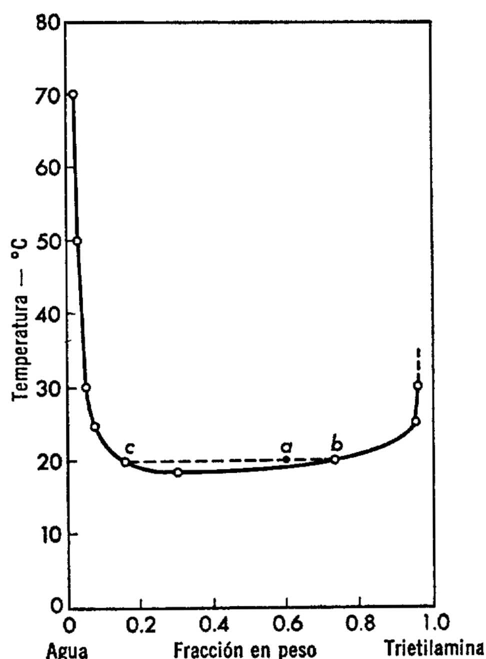


Figura 8–17. Solubilidad de la trietilamina en agua a varias temperaturas.

tamente miscibles se denomina la mínima crítica de solución, puesto que la curva que confina el área de miscibilidad parcial exhibe un mínimo.

Temperatura máxima o mínima característica de solución. El sistema nicotina-agua presenta dos temperaturas críticas de solución, una superior y otra inferior, como se ve en la figura 8-18. Dentro del área encerrada los líquidos son sólo parcialmente miscibles, mientras que fuera de ella lo son completamente.

El punto *C* que es la temperatura máxima de solución se encuentra a 208°C, mientras que la mínima, punto *C'*, está a 60.8°C. Las composiciones correspondientes a *C* y *C'* son iguales: 34 por ciento de nicotina. En el punto *A* que se encuentra entre 94° y 95°C, la solubilidad de la nicotina en agua es mínima como lo es la del agua en nicotina entre 129° y 130°C, punto *B*. Se ha encontrado que al aplicar una presión externa al sistema las dos temperaturas críticas de que hemos hablado se aproximan entre sí, hasta que finalmente se alcanza una presión para la cual los dos líquidos se hacen miscibles completamente.

Tipo sin temperatura crítica de solución. Una variación final de estos tipos la presenta el sistema éter etílico-agua, que no posee una temperatura superior o inferior crítica de solución. Los dos líquidos son por esa razón

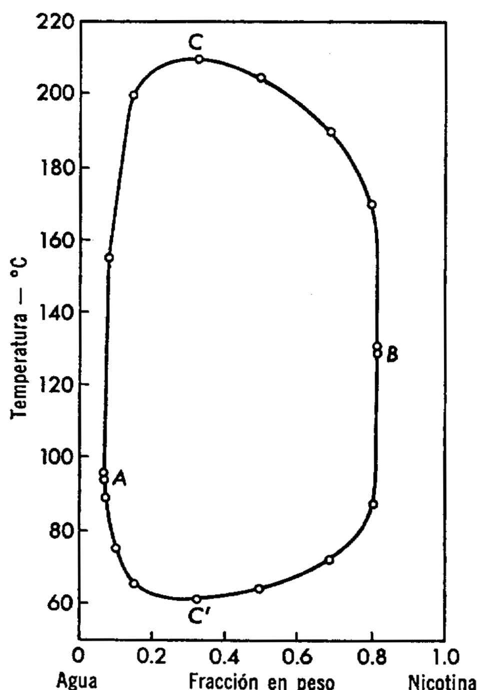


Figura 8–18. Solubilidad de la nicotina en agua a diversas temperaturas.

parcialmente solubles entre sí a todas las temperaturas en las cuales existe la solución.

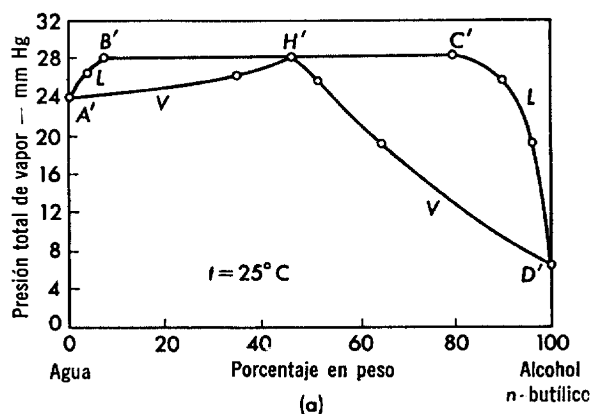
Siempre es posible deducir de los diagramas de solubilidad como los dados en las figuras 8-16, 8-17 y 8-18 las proporciones en peso de las dos capas presentes en el equilibrio a diversas temperaturas. Consideremos específicamente un sistema compuesto de 60 g de trietilamina y 40 g de agua presente en equilibrio a 20°C. Como el porcentaje de amina en peso es de 60 por ciento, la composición global está representada en la figura 8-17 por el punto *a*. Pero el sistema está constituido de soluciones de composición *b* y *c*, y por lo tanto según el método usado con anterioridad

$$\frac{\text{Peso capa de amina}}{\text{Peso capa de agua}} = \frac{\text{distancia } ca}{\text{distancia } ab} = \frac{60 - 15.5}{73 - 60} = 3.42$$

DIAGRAMAS DE PRESION DE VAPOR Y DESTILACION DE PARES LIQUIDOS PARCIALMENTE MISCIBLES

Aunque son posibles tres tipos de diagramas de presión de vapor y destilación, sólo uno de ellos se discutirá aquí.

En la figura 8-19 (a) se muestra un diagrama de presión de vapor total-composición del par líquido parcialmente miscible, alcohol butílico-*n*-agua. Comenzando con alcohol butílico puro, cuya presión de vapor es *D′*, observamos un aumento en la presión total del sistema al añadir agua. Este



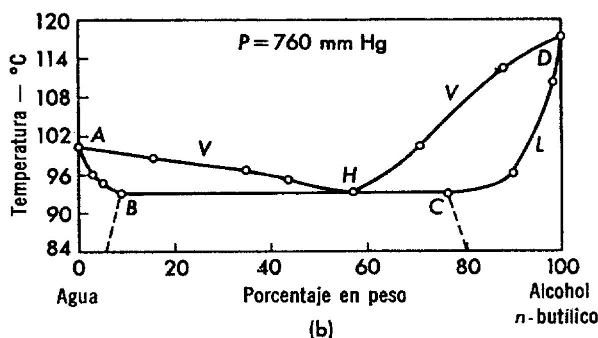


Figura 8–19. Diagramas de vapor y destilación del sistema agua-alcohol *n*-butílico.

incremento continúa hasta la presión que corresponde a *C′*, que tiene lugar en una solución saturada de agua en alcohol butílico. Análogamente, si comenzamos con agua pura de una presión de vapor *A′*, la adición de alcohol butílico eleva la presión de vapor hasta que se alcanza la saturación del alcohol butílico en agua, punto *B′*, es decir, la solución saturada de alcohol butílico en agua tiene exactamente la misma presión de vapor que una solución saturada de agua en alcohol butílico. Y, además la presión

total de vapor sobre el sistema en la región de miscibilidad parcial, entre B' y C' donde hay dos capas presentes, es *constante e igual a cualquiera de una de las dos capas y no a la suma de las dos.* Este estado de cosas es una consecuencia directa de las condiciones termodinámicas de equilibrio en tal sistema. Para que exista equilibrio en un sistema que comprende la distribución de un componente particular entre las dos fases, tal como el alcohol butílico entre las capas superior e inferior, la presión de vapor del constituyente particular sobre cada capa debe ser la misma, y la presión de vapor sobre ambas debe ser una cualquiera de las dos. Por lo tanto, la presión de vapor del alcohol butílico sobre B' debe ser igual al de C', y la total la misma que la de B' o C'. Iguales consideraciones se aplican al agua en las dos fases; la presión total sobre ambas capas es la misma que la de B' o C' y es constante en tanto ambos se hallan presentes.

Las curvas $A'H'$ y $D'H'$ dan las composiciones de vapor en equilibrio con $A'B'$ y $D'C'$ respectivamente. Para todas las composiciones del líquido entre B' y C' la composición del vapor es constante e igual a H'.

La figura 8-19 (b) nos muestra un diagrama de destilación que corresponde a un sistema que exhibe una conducta análoga al alcohol butílico-agua. La curva CD nos da los puntos de ebullición de todas las soluciones de agua en alcohol butílico, mientras HD da la composición de vapor que corresponde a diversas composiciones de la fase líquida. Análogamente, AB da los puntos de ebullición de todas las soluciones de alcohol butílico en agua, mientras que AH da las composiciones de vapor correspondiente. Los puntos de ebullición de todas las composiciones globales que originan dos capas, esto es, entre B y C, están dadas por BC, en tanto que la composición del vapor que corresponde a BC está dada por el punto H; es decir en la medida que están presentes dos capas saturadas, el punto de bullición del sistema es *constante* y la composición del vapor que se desprende es también *constante e independiente de la composición global.*

Las líneas de trazo que parten de B y C, en la figura 8–19 (b) indican la variación de la solubilidad mutua de los dos líquidos con la temperatura y forman parte del diagrama de solubilidad.

Otros ejemplos de sistemas que exhiben comportamiento análogo al del alcohol butílico y el agua son: anilina-agua, alcohol isobutílico-agua, y acetato de etilo-agua.

PRESION DE VAPOR Y DESTILACION DE LIQUIDOS INMISCIBLES

Puesto que son inmiscibles son mutuamente insolubles, y la adición de uno al otro no afecta las propiedades de ninguno de ellos. De aquí, que cada cual se comportará como si el otro no estuviera presente. En consecuencia, en una mezcla de dos líquidos inmiscibles, cada uno de ellos ejer-

cerá la presión de vapor que corresponde a un líquido puro a una temperatura dada y la presión de vapor total sobre la mezcla, será la suma de las presiones de vapor de los dos constituyentes puros, es decir

$$P = P_A^0 + P_B^0 \tag{56}$$

donde P es la presión de vapor total, y P_A^0 P_B^0 son las presiones de vapor de los líquidos puros A y B.

El punto de ebullición de cualquier sistema es la temperatura a la cual la presión total de vapor iguala la de confinamiento. Como los dos líquidos juntos alcanzan una presión total dada a una temperatura más baja que la de cualquiera de ellos sólo debe concluirse que cualquier mezcla de dos líquidos hervirá a una temperatura *menor* que la de *cualquiera* de los dos líquidos. Además, como a una temperatura dada no hay cambio en la presión de vapor total con la variación de la composición global, el punto de ebullición de todas las mezclas posibles de los dos, debe permanecer *constante,* en tanto ambos líquidos estén presentes. Cuando uno de los líquidos ha sido expulsado por ebullición, la temperatura ascenderá bruscamente desde la de la mezcla hasta T_A o T_B dependiendo de cuál de ellos ha sido eliminado primero.

A cualquier temperatura de ebullición de la mezcla, T, las presiones parciales de vapor de las dos constituyentes son P_A^0 y P_B^0 que corresponden a la temperatura dada. Si designamos por N'_A y N'_B a las fracciones molares de los dos constituyentes en el vapor, entonces $P_A^0 = N'_A P$, $P_B^0 = N'_B P$, y de aquí:

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{N'_A P}{N'_B P} = \frac{N'_A}{N'_B} \tag{57}$$

Pero $N'_A = n_A/(n_A + n_B)$, y $N'_B = .n_B/(n_A + n_B)$, donde n_A y n_B son el número de moles de A y B en cualquier volumen dado de vapor. En consecuencia:

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{n_A}{n_B} \tag{58}$$

y como la relación de las presiones parciales a T es constante, n_A/n_B debe ser constante también, es decir, la composición del vapor es siempre constante en tanto que ambos líquidos están presentes. Además como $n_A = W_A/M_A$ y $n_B = W_B/M_B$, donde W_A, W_B son los pesos en un volumen dado y M_A, M_B son los pesos moleculares de A y B respectivos, la ecuación (58) se transforma en

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{W_A}{W_B} \cdot \frac{M_B}{M_A}$$

y

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{M_A P_A^0}{M_B P_B^0} \tag{59}$$

La ecuación (59) relaciona directamente los pesos de los dos constituyentes destilados desde una mezcla de dos líquidos inmiscibles a sus pesos moleculares y las presiones de los dos constituyentes puros. Se observará que el peso de cualquier constituyente destilado depende tanto de su presión de vapor como de su peso molecular, y de aquí que el efecto de una presión de vapor baja está contrarrestada por un peso molecular elevado.

La destilación de líquidos inmiscibles se emplea industrialmente y en el laboratorio para purificar líquidos orgánicos que, o bien hierven a elevada temperatura, o tienden a descomponerse cuando se calientan a su punto de ebullición normal. El otro líquido frecuentemente es agua, y el proceso total se denomina destilación de vapor. La mezcla inmiscible del líquido y el agua se calienta bien directamente o por inyección de vapor, y los vapores que se desprenden se condensan y separan. De esta manera es posible destilar muchos líquidos de elevado punto de ebullición a temperaturas más bajas de 100°C, punto de ebullición del agua.

La destilación de líquidos inmiscibles se puede utilizar también en la determinación de pesos moleculares aproximados de uno de los líquidos involucrados. Cuando las presiones de vapor y las relaciones en peso de los destilados de los dos líquidos se han determinado, y se conoce el peso molecular de uno de los líquidos, es posible calcular el peso molecular del otro fácilmente por medio de la ecuación (59). La forma en la cual se obtienen los datos necesarios se explica mejor por medio de un ejemplo. Cuando los dos líquidos inmiscibles, clorobenceno y agua, se hierven a una presión de 734.4 mm de Hg, el punto de ebullición es 90°C, mientras que la relación del peso de clorobenceno al de agua recogida en el destilado es 2.47. Como a 90°C la presión de vapor del agua es 526.0 mm de Hg la del clorobenceno será 734.4 − 526.0 = 208.4 mm de Hg. Por esa razón, designando por A al clorobenceno y B al agua, al aplicar la ecuación (59)

$$
\begin{aligned}
M_A &= \left(\frac{W_A}{W_B}\right)\left(\frac{P_B^0}{P_A^0}\right) M_B \\
&= 2.47 \times \frac{526.0}{208.4} \times 18.02 \\
&= 112.3
\end{aligned}
$$

El peso molecular del clorobenceno calculado a partir de los pesos atómicos es 112.6.

SOLUBILIDAD DE LOS GASES EN LIQUIDOS

Los gases se disuelven en los líquidos para formar soluciones verdaderas. El grado de solubilidad depende de la naturaleza del gas y del solvente, la presión y la temperatura. Los gases como el nitrógeno, hidrógeno, oxígeno y helio, se disuelven en el agua sólo en ligera proporción, mientras

que los gases como el cloruro de hidrógeno y el amoníaco son muy solubles. La gran solubilidad en los últimos casos se explica por la reacción química de estos gases con el solvente para formar ácido clorhídrico e hidróxido de amonio respectivamente. De nuevo, el nitrógeno, oxígeno, y dióxido de carbono son mucho más solubles en alcohol etílico que en el agua a la misma presión y temperatura, mientras que el sulfuro de hidrógeno y el amoníaco son más solubles en agua que en alcohol etílico. Frecuentemente, la semejanza entre el soluto y el solvente conduce a una solubilidad más alta, como lo evidencia el hecho de que los vapores de hidrocarburo se disuelven más fácilmente en hidrocarburos y otros solventes orgánicos que en el agua. Sin embargo, la semejanza química no constituye aún un criterio infalible de solubilidad. Así el acetileno, que es muy distinto en sus características químicas del agua, se disuelve en mayor proporción en ella a 0°C que el oxígeno.

El efecto de la presión en la solubilidad de un gas dado, en un líquido particular, a temperatura constante, se puede obtener fácilmente invirtiendo el proceso; en efecto, consideremos el gas como un soluto que vaporiza hasta establecer una presión de vapor sobre la solución. En estas condiciones se aplica la ecuación (59) es decir, que

$$\frac{f_{2(g)}}{a_2} = K \tag{60}$$

Donde $f_{2(g)}$ es la fugacidad del gas sobre la solución y a_2 es la actividad de dicho gas en solución. Si la fase de gas y la solución se comportan idealmente, entonces $f_{2(g)} = P_2$, $a_2 = N_2$ y la ecuación (60) se transforma en:

$$\frac{P_2}{N_2} = K$$

$$N_2 = K'P_2 \tag{61}$$

La ecuación (61) conocida como *Ley de Henry* establece que *a temperatura constante la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión del gas sobre el líquido.* El factor de proporcionalidad K' se llama constante de la ley de Henry. Su magnitud depende de la naturaleza del gas y el solvente, temperatura y unidades en que se expresa P_2.

Cuando varios gases se disuelven simultáneamente en un solvente, la ecuación (61) es válida para cada gas independientemente, con tal que N_2 sea la concentración y P_2 la *presión parcial* de cada gas. Por lo tanto es posible establecer que *la solubilidad de cada gas en una mezcla de ellos es directamente proporcional a su presión parcial en la mezcla.*

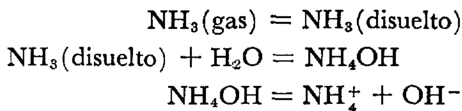
La validez de la ley de Henry se ilustra con los datos dados en la tabla 8–3 relativos a la solubilidad del oxígeno en agua a 25°C. Si la ley

es válida, K' debe ser una constante independiente de la presión. Esto es lo que sucede, como se observa en la columna 3 de la tabla.

TABLA 8–3. Solubilidad del oxígeno en agua a 25°C

P_2 (Atm)	N_2	$K' = \frac{N_2}{P_2}$
0.230	0.537×10^{-5}	2.33×10^{-5}
0.395	0.904	2.29
0.545	1.24	2.28
0.803	1.84	2.29
1.000	2.30	2.30

La estricta aplicación de la ley de Henry se limita a las presiones bajas. A presiones elevadas la ley es menos exacta, y las constantes de proporcionalidad presentan una variación considerable. Generalmente, cuanto mayor es la temperatura y menor la presión, más exactamente se cumple. Además la ley establecida antes no es aplicable cuando los gases disueltos reaccionan con el solvente, o bien se ionizan. Cuando la ionización es completa, la ley no se cumple de ninguna manera. Las desviaciones en el caso de reacción química y de disociación parcial se comprenden y corrigen fácilmente si tenemos en cuenta que la ley de Henry es aplicable a la concentración en solución de las *mismas especies moleculares,* como existen en la fase de gas y no a la concentración total en solución. Así, cuando el amoníaco se disuelve en el agua, parte del gas disuelto reacciona formando hidróxido de amonio, que a su vez se disocia parcialmente en $NH_4^+ + OH^-$. Las reacciones que nos ocupan son las siguientes



$$NH_3(\text{gas}) = NH_3(\text{disuelto})$$
$$NH_3(\text{disuelto}) + H_2O = NH_4OH$$
$$NH_4OH = NH_4^+ + OH^-$$

Teniendo en cuenta las limitaciones anteriores, para que la ley de Henry resulte aplicable a la solución del amoníaco en agua, no podremos establecer que $N_{\text{total}}/P_{NH_3} = K'$, sino $N_{NH_3}/P_{NH_3} = K'$, donde N_{NH_3} es la fracción molar del amoníaco presente en la solución como NH_3.

La solubilidad de la mayoría de los gases en los líquidos disminuye con el aumento de temperatura y en consecuencia las constantes de la ley de Henry tienen valores menores a temperaturas más elevadas, como puede verse en la tabla 8-4. A causa de la disminución de solubilidad a temperaturas más elevadas los líquidos que contienen muchos tipos de gases disueltos pueden purgarse de ellos por ebullición. No siempre sucede así. Algunos gases son más solubles a temperatura alta que a baja, de aquí que no se

eliminen por calentamiento. En efecto, las soluciones diluidas del cloruro de hidrógeno en agua se concentran por ebullición hasta que alcanzan una concentración del 20 por ciento de aquel gas.

TABLA 8–4. Constantes de la ley de Henry para la solubilidad de los gases en agua

	$K' \times 10^6$ (Atm^{-1})				
Gas	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C
H_2	1.72	1.46	1.31	1.31	1.33
N_2	1.86	1.32	1.00	0.874	—
O_2	3.98	2.58	1.84	1.57	1.44
C_2H_4	20.5	10.1	6.18	—	—

LEY DE DISTRIBUCION DE NERNST

El yodo es soluble en agua y en tetracloruro de carbono. Cuando una solución de yodo en agua se agita con tetracloruro de carbono que es inmiscible con agua, se encuentra que el yodo se distribuye entre las capas de agua y tetracloruro de carbono de manera que en equilibrio la relación de concentraciones del yodo en dichas capas es constante a cualquier temperatura dada. Esta distribución de un soluto entre dos solventes inmiscibles o ligeramente miscibles puede realizarse con cualquier soluto para el cual se encuentre el par de solventes inmiscibles adecuado.

La conducta anterior es una consecuencia de los requisitos termodinámicos de equilibrio. Para verlo más claramente, consideremos un par tal de solventes en contacto, A y B que contienen la misma sustancia en solución. La energía libre molar parcial del soluto en el líquido A, $\bar{F}_A$, se representa así

$$\bar{F}_A = \bar{F}^0_A + RT \ln a_A \qquad (62)$$

donde $\bar{F}^0_A$ es la energía libre estándar y a_A es la actividad del soluto en el solvente A. En forma análoga, la energía libre molar parcial del soluto en el segundo líquido, $\bar{F}_B$ se escribe así

$$\bar{F}_B = \bar{F}^0_B + RT \ln a_B \qquad (63)$$

donde todas las cantidades tienen el mismo significado que en la ecuación (62) con la excepción de que ahora se refieren al líquido B. Como para el equilibrio entre las capas debemos tener $\bar{F}_A = \bar{F}_B$ a temperatura y presión constantes, se deduce

$$\bar{F}^0_B + RT \ln a_B = \bar{F}^0_A + RT \ln a_A$$

y

$$\ln \frac{a_B}{a_A} = \frac{\bar{F}^0_A - \bar{F}^0_B}{RT} \qquad (64)$$

Sin embargo, a una temperatura dada $\bar{F}^0_A$ y $\bar{F}^0_B$, son constantes para una sustancia en un solvente particular. De aquí

$$\ln \frac{a_B}{a_A} = \text{constante}$$

y, por eso

$$\frac{a_B}{a_A} = K \tag{65}$$

La ecuación (65) constituye la formulación matemática de la *Ley de la distribución de Nernst,* que establece que una sustancia se distribuye entre dos solventes hasta que en el equilibrio se alcanza una *relación* constante de las actividades de la sustancia en las dos capas, para una temperatura establecida. Cuando las soluciones diluidas, o el soluto se comportan idealmente, la actividad es prácticamente igual a la concentración C, y la ecuación (65) se reduce a

$$\frac{C_B}{C_A} = K \tag{66}$$

La constante K se llama *coeficiente de distribución o de reparto.*

La aplicación de esta ley simplificada, ecuación (66), se aprecia con los datos presentes en la tabla 8-5. La constancia esencial de los coeficientes de distribución para concentraciones bajas, nos muestra la validez de la ecuación (66), pero los dos últimos valores del yodo y el último del ácido bórico muestran que deben utilizarse las actividades en lugar de las concentraciones

TABLA 8–5. Coeficientes de distribución a 25°C
(C, en moles/litro)

I_2 entre el H_2O y el CCl_4			H_3BO_3 entre el H_2O y el alcohol amílico		
C_{H_2O}	C_{CCl_4}	$K = \frac{C_{H_2O}}{C_{CCl_4}}$	C_{H_2O}	C_A	$K = \frac{C_{H_2O}}{C_A}$
0.000322	0.02745	0.0117	0.02602	0.00805	3.24
0.000503	0.0429	0.0117	0.05104	0.01545	3.31
0.000763	0.0654	0.0117	0.1808	0.0540	3.35
0.00115	0.1010	0.0114	0.3012	0.0857	3.52
0.00134	0.1196	0.0112			

para obtener una constante verdadera por coeficiente de reparto en soluciones más concentradas. Además, K depende de la naturaleza del soluto y de los líquidos comprendidos.

Otros factores que modifican la magnitud de esta constante son la temperatura y la forma en que aquélla se expresa, es decir, C_A/C_B ó C_B/C_A.

Otros ejemplos de distribución dignos de citarse son los del yodo en agua y disulfuro de carbono, cloroformo o etilenglicol; Bromo en agua y disulfuro de carbono o bromoformo, peróxido de hidrógeno en agua y diversos solventes orgánicos, y fenol en agua y alcohol amílico.

Walter Nernst[1] hizo notar que el enunciado anterior de la ley de distribución es válido sólo cuando el soluto no lleva a cabo cambios, tales como disociación y asociación. Si un soluto disocia en iones o moléculas más simples o si se asocia en moléculas más complejas, no se aplica la ley a las concentraciones totales de las dos fases, sino únicamente a las concentraciones de la especie particular *común* de ambas. Así, si una sustancia A se disuelve en un solvente sin ningún cambio en la forma molecular, y en otra lo hace con una asociación particular por ejemplo A_2, el coeficiente de reparto en la distribución no estará dado por la relación de las concentraciones totales en las dos fases, sino por la concentración total en el primer solvente dividida por la concentración de las moléculas no asociadas del segundo; o, lo que es igual, por la relación de las concentraciones de las moléculas de idéntico peso molecular en los dos solventes. Las limitaciones de aplicación de esta ley se señalaron relacionadas con la de Henry relativa a gases que forman especies moleculares o iónicas nuevas en solución.

Para ilustrar cómo la ley de distribución se maneja en casos más complicados, consideremos la distribución del ácido benzoico en agua y cloroformo, cuyos datos se encuentran en la tabla 8-6.

TABLA 8–6. Distribución del ácido benzoico entre el agua y el cloroformo a 40°C (C, en moles/litro)

C_A	C_C	$\frac{C_A}{C_C}$	C_{A_1}	C_{C_1}	$K = \frac{C_{A_1}}{C_{C_1}}$
0.00211	0.00721	0.292	0.00178	0.00404	0.441
0.00268	0.01084	0.247	0.00231	0.00523	0.442
0.00353	0.01686	0.210	0.00310	0.00701	0.442
0.[illegible]25	0.05700	0.127	0.00662	0.01497	0.442
0.01272	0.16733	0.076	0.01188	0.02687	0.442

La columna 1 da la concentración total de ácido benzoico en la capa de agua, la columna 2 proporciona los mismos datos correspondientes al cloroformo y la 3 presenta la relación de las dos concentraciones. Es bien claro, que no existe ninguna analogía en la relación de las concentraciones totales del ácido benzoico en los dos solventes. Sin embargo, los resultados observados son explicables en base a la *disociación* parcial de los ácidos en agua, originando iones de benzoato e hidrógeno y *asociándose* en moléculas dobles en el cloroformo $(C_6H_5COOH)_2$. Como la ley de la distribución

[1] W. Nernst, Z. *physik. Chem.*, 8, 110 (1891).

se aplica únicamente a especies comunes presentes en dos fases, es decir, monomoléculas de ácido, debe efectuarse una corrección por disociación del ácido en la fase acuosa y por su asociación en la del cloroformo. Si lo hacemos así, obtenemos las concentraciones de las moléculas simples dadas en las columnas 4 y 5 de la tabla, y ellas conducen a un valor constante de K como nos muestra la última columna.

Existen otros sistemas en los cuales este análisis se ha aplicado con éxito, como son la distribución del ácido benzoico en el agua y el benceno, el ácido salicílico entre el agua y benceno o cloroformo, y el ácido acético entre el agua y algunos disolventes orgánicos.

Los coeficientes de distribución, lo mismo que otras constantes de equilibrio, varían con la temperatura. Así en la distribución del ácido benzoico entre el agua y cloroformo a 10°C K es 0.564, y 0.442 a 40°C. La variación de estas constantes está dada por la ecuación (40), capítulo 7, donde ΔH es ahora la transferencia de calor por mol de soluto desde una solución a la otra.

La ley de la distribución se ha aplicado al estudio de problemas de interés teórico y práctico, tales como la extracción, análisis y determinación de las constantes de equilibrio. La extracción es un tópico de gran importancia en el laboratorio e industria. En el primer caso, está relacionado con frecuencia a la remoción de una sustancia disuelta a partir de una solución de agua, con solventes como el éter, cloroformo, tetracloruro de carbono, o benceno. De nuevo, en la extracción industrial se emplea para eliminar algunos constituyentes no deseables, que acompañan a un producto, tales como los ingredientes nocivos de los aceites de petróleo, tratando estos con un solvente inmiscible, en el cual es soluble la impureza. En tal proceso es importante conocer cuanto solvente se precisa y qué número de tratamientos es necesario efectuar para el logro de un grado particular de separación.

Cuando una sustancia se distribuye entre dos solventes sin complicaciones de asociación y disociación o reacción, es posible calcular el peso de sustancia que se remueve en una serie de extracciones. Supongamos que una solución contiene W g de una sustancia en V_1 cc de solución, y que se agita repetidamente con V_2 cc. de un solvente puro inmiscible hasta lograr el equilibrio. Después de n extracciones el peso W_n, del soluto que permanece sin extraer, será

$$W_n = W\left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^n \qquad (67)$$

y por esa razón el extraído, es

$$\begin{aligned} W - W_n &= W - W\left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^n \\ &= W\left[1 - \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^n\right] \qquad (68) \end{aligned}$$

Donde $K = C_1/C_2$. Cuando se conoce K, es posible utilizar la ecuación (67) para estimar el número de extracciones necesarias para reducir W, hasta un valor dado, W_n. Otra importante consecuencia que se deduce de la ecuación (67), es que si disponemos de un cierto volumen de solvente, se obtiene mayor eficiencia en la extracción si lo emplea en cierto número de extracciones separadas, en lugar de usarlo todo de una vez. En otras palabras, la eficiencia de extracción máxima se logra manteniendo valores pequeños de V_2 y grandes de n, iguales conclusiones se aplican al lavado de precipitados, en cuyo caso el proceso se considera como la distribución de una impureza entre el líquido de lavado y el precipitado.

En el análisis se aplica de nuevo los coeficientes de distribución. Supongamos que una sustancia se halla presente en el solvente A, donde es difícil de investigar, pero que es más fácil de realizarlo en otro solvente *B*. Entonces es posible efectuar una distribución de la sustancia entre los dos solventes y realizar el análisis en *B*. Efectuado éste, conocidos los volúmenes de solventes y el coeficiente de reparto, *K*, de la sustancia en aquéllos, se deduce fácilmente el peso original de sustancia en *A*.

SOLUCIONES DE SOLIDOS EN LIQUIDOS

El grado de disolución de sólidos en líquidos varía considerablemente con la naturaleza del sólido y líquido, la temperatura, y en grado menor con la presión del sistema. En todos los casos el límite de solubilidad es la *saturación*. En un solvente y soluto particulares la concentración de saturación a una temperatura y presión dadas, es constante y no depende de la manera en que se prepara la solución.

Las concentraciones de diversos solutos en un solvente necesarias para lograr la saturación varían ampliamente. Así, a 20°C, 100 g de agua disuelven 192 de nitrato de amonio, 6.5 de cloruro de mercurio, y únicamente $8.4\ 10^{-6}$ g de bromuro de plata. Por otra parte, en alcohol etílico, la solubilidad del cloruro de mercurio y nitrato amónico se invierten en relación al caso del agua, y son de 47.6 y 3.8 g. respectivamente para 100 g. de solvente. Por regla general, las sustancias inorgánicas son más solubles en agua que en los solventes orgánicos, y lo contrario sucede con las sustancias orgánicas. No obstante, hay muchas excepciones.

La influencia de la temperatura sobre la solubilidad de un soluto en un solvente particular es, casi siempre, muy pronunciado como puede verse en la tabla 8-7. Como la mayoría de las sustancias absorben calor al disolverse, son más solubles a temperatura elevada. Por otra parte, cuando el proceso es exotérmico, debe esperarse lo contrario, como sucede con el sulfato de sodio. Sin embargo algunas sustancias no tienen una conducta regular, así por ejemplo, la solubilidad de $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ se incrementa hasta los 40°C, pasa por un máximo, y luego decrece a temperaturas más elevadas

TABLA 8-7. Solubilidad de los sólidos en agua a diversas temperaturas (Gramos de sal anhidra/100 g de H_2O)

Sólido	0°C	20°C	40°C	60°C	100°C
NH_4Cl	29.4	37.2	45.8	55.2	77.3
$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$	0.176	—	0.210	0.205	0.162
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	14.3	20.7	28.5	40.0	75.4
KCl	27.6	34.0	40.0	45.5	56.7
KNO_3	13.3	31.6	63.9	110.0	246.
$AgNO_3$	122.	222.	376.	525.	952.
NaCl	35.7	36.0	36.6	37.3	39.8
Na_2SO_4	—	—	48.8	45.3	42.5

Cuando la solubilidad de una sustancia se grafica contra la temperatura, se obtiene una curva continua en tanto no hay cambio en la naturaleza de la fase sólida de saturación. Cuando ésta tiene lugar, aparece un punto doble en la curva de solubilidad que nos da otra nueva, la de la nueva fase sólida formada, en función de la temperatura. En sustancias que presentan tales cambios, las temperaturas en que aparecen los puntos de doblez son definidos y característicos de las sustancias involucradas y representan aquellas en que la nueva fase y la antigua están en equilibrio con la misma solución. En otras palabras, el punto que nos ocupa tiene lugar a una temperatura a la cual la solución está saturada con relación a ambas fases sólidas.

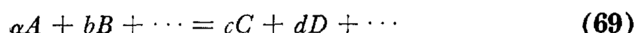
El cambio particular en la naturaleza de la fase sólida comprendida puede ser una transformación de forma cristalina, un cambio de una sal hidratada a otra anhidra, o una transformación de un hidrato a otro. Estos cambios se discutirán detalladamente en el capítulo 10. Ahora daremos sólo un ejemplo, tal como la transformación del nitrato de amonio β rómbico al γ rómbico que origina una discontinuidad en la curva de solubilidad en agua a 32°C. Cada una de estas formas tiene su propia curva, pero son estables en diferentes intervalos de temperatura. Debajo de 32°C es estable la forma β y es la fase que satura, mientras que por encima de aquella temperatura la forma estable es la γ. A 32°C, la temperatura de transición, ambas lo son. De aquí que las curvas de solubilidad intersectan, y la solución se halla saturada respecto a las dos. En consecuencia, cualquier discontinuidad de la curva de solubilidad, puede considerarse como intersección de otras dos distintas, cada una de las cuales corresponde a una fase de saturación particular.

El efecto de la presión en la solubilidad de los sólidos en líquidos es generalmente muy pequeño. Un cambio de 500 atm. en la presión aumenta la solubilidad del cloruro de sodio en el agua solamente 2.3 por ciento y disminuye la solubilidad del cloruro amoníaco en 5.1 por ciento. También se ha observado que la solubilidad de un sólido en un líquido aumenta

cuando el tamaño de partícula de la fase de saturación se hace muy pequeña. Por ejemplo, con el sulfato de calcio cuando varía de 2 a 0.3 micras, la solubilidad en el agua a 25°C cambia desde 2.085 a 2.476 g por litro. Este hecho explica por qué es necesario, en los procedimientos analíticos digerir los precipitados a fin de aumentar el tamaño de partícula y por tanto disminuir la solubilidad. Cualquier solución saturada respecto a sus partículas finas, resultará sobresaturada con relación a otras más gruesas. El resultado es que las partículas más finas desaparecen y se incrementa el tamaño del cristal de las partículas más gruesas.

EQUILIBRIOS QUIMICOS EN SOLUCION

Hemos visto en el último capítulo que en una reacción cualquiera tal como



$$aA + bB + \cdots = cC + dD + \cdots \tag{69}$$

la constante de equilibrio termodinámico, K_a, está dada por

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} \tag{70}$$

La ecuación (70) es aplicable también a los equilibrios químicos que acontecen en solución, excepto que ahora las actividades se refieren a los constituyentes de la solución. Si expresamos la concentración de las especies comprendidas en moles por litro, C, entonces $a = Cf$, según la ecuación (14) y la (70) nos da

$$K_a = \frac{(C_C f_C)^c (C_D f_D)^d \cdots}{(C_A f_A)^a (C_B f_B)^b \cdots}$$

$$= \left(\frac{C_C^c C_D^d \cdots}{C_A^a C_B^b \cdots}\right)\left(\frac{f_C^c f_D^d \cdots}{f_A^a f_B^b \cdots}\right) \tag{71}$$

Si escribimos

$$K_c = \frac{C_C^c C_D^d \cdots}{C_A^a C_B^b \cdots} \tag{72}$$

y

$$K_f = \frac{f_C^c f_D^d \cdots}{f_A^a f_B^b \cdots} \tag{73}$$

$$K_a = K_c K_f \tag{74}$$

La ecuación (72) define K_c, la *constante de equilibrio de concentraciones* de una reacción.

En la ecuación (74) K_a, es una constante para una reacción y temperatura dadas, mientras de K_f es un factor que depende de la naturaleza de las sustancias disueltas y sus concentraciones. En soluciones ideales o reales a bajas concentraciones, $f = 1$, $K_f = 1$, y por lo tanto $K_a = K_c$. Sin embargo, en soluciones no ideales a concentraciones elevadas K_f puede

no ser igual a la unidad, y de aquí que K_c no será idéntico a K_a. Entonces, como K_f es función de la concentración, K_c varía con la concentración de la solución en equilibrio. Generalmente tales desviaciones no son grandes en las soluciones no electrolíticas. Si lo son, entonces es posible obtener K_a a partir de los valores correspondientes de K_c, bien por introducción de los coeficientes de actividad, o al graficar los observados de K_c contra la concentración de una de las especies que reaccionan y extrapolando la concentración a cero. En este límite K_c se hace igual a K_a.

Como ejemplo de equilibrio en una solución líquida podemos elegir la disociación del éster amílico del ácido dicloroacético en ácido y amileno, es decir,



$$CHCl_2COOC_5H_{11} = CHCl_2COOH + C_5H_{10} \tag{75}$$

La constante de equilibrio K_c, viene dada por

$$K_c = \frac{(C_{\text{ácido}})(C_{\text{amileno}})}{C_{\text{éster}}} \tag{76}$$

Al investigar este equilibrio Nernst y Hohmann [2] mezclaban diversas proporciones de amileno y ácido dicloroacético, sellaban las mezclas en tubo de vidrio, y mantenían los tubos a 100°C hasta que se establecía el equilibrio, entonces se enfriaban aquellos para "congelar" el equilibrio, se abrían, y se analizaba la cantidad de éster presente.

TABLA 8–8. Descomposición del éster amila de ácido dicloroacético a 100°C ($\alpha = 1$ mol)

b (moles)	V (litros)	x	K_c
1.05	0.215	0.455	3.31
2.61	0.401	0.615	3.12
4.45	0.640	0.628	3.54
5.91	0.794	0.658	3.44
7.30	0.959	0.650	3.73
8.16	1.062	0.669	3.49
11.33	1.439	0.688	3.35
13.80	1.734	0.700	3.24
15.36	1.829	0.703	3.39

Si designamos por α la cantidad inicial de moles de ácido, por b el número inicial también, de moles de amileno, x el correspondiente de éster en el equilibrio y V el volumen total de la mezcla expresado en litros,

[2] Nernst y Hohmann, *Z. physik. Chem.*, **11**, 352 (1893).

entonces las concentraciones de las diversas sustancias en el equilibrio dadas en moles por litro son:

$$C_{\text{éster}} = \frac{x}{V}, \quad C_{\text{ácido}} = \frac{\alpha - x}{V}, \quad C_{\text{amileno}} = \frac{b - x}{V}$$

y por lo tanto

$$K_c = \frac{\left(\frac{\alpha - x}{V}\right)\left(\frac{b - x}{V}\right)}{\left(\frac{x}{V}\right)}$$

$$= \frac{(\alpha - x)(b - x)}{xV} \tag{77}$$

En todos los experimentos de Nernst y Hohmann α era un mol, mientras que b variaba. La tabla 8-8 nos muestra los distintos valores de b, V y x en una serie de experiencias, así como los valores de K_c obtenidos a partir de estos datos por medio de la ecuación (77). La constancia de K_c, es suficientemente satisfactoria.

REFERENCIAS

Véase las referencias del final del capítulo 3. También:

1. Hala, Pick, Fried y Vilim, *Vapor-Liquid Equilibrium,* Pergamon Press, Nueva York, 1958.
2. Hildebrand y Scott, *Solubility of Non-Electrolytes,* Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1950.
3. Robinson y Gilliland, *Elements of Fractional Distillation,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1950.
4. A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1959, Vol. I, Capítulos 9 y 11.
5. A. Weissberger, *Distillation,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1951.

PROBLEMAS

1. A 20°C el éter dietílico tiene una presión de vapor de 442.2 mm de Hg. A la misma temperatura una solución de un soluto no volátil en dicho éter, nos da una presión de vapor de 413.5 mm de Hg. Si suponemos que los vapores se comportan de manera ideal, hallar (a) la actividad del solvente en la solución dada, y (b) su energía libre molar parcial de mezcla.

Respuesta: (a) 0.935; (b) -39.17 cal mol^{-1}.

2. A 300°K el líquido A tiene una presión de vapor de 280.0 mm de Hg y el líquido B una de 170.0 mm de Hg. Cuando se prepara una solución que contiene 2 moles de cada uno de los líquidos, la presión de vapor sobre la solución es 380.0 mm de Hg, y el vapor contiene 60.0 moles por ciento de A. Suponiendo que los vapores se comportan de manera ideal, hallar:

a) Las actividades de A y B en la solución.
b) Los coeficientes de actividad de A y B en la solución.
c) La energía libre de mezcla de la solución.
d) La energía libre de mezcla que cabe esperar en la solución ideal correspondiente.

3. Demostrar que, en base a una solución muy diluida como un punto de referencia para un soluto, la relación entre el coeficiente de actividad molar f_2 y el coeficiente de actividad molal γ_2 está dada por la relación

$$f_2 = \left(\frac{m_2\rho_0}{C_2}\right)\gamma_2$$

donde m_2 es la molalidad de una solución dada, C_2 la molaridad, y ρ_0 la densidad del solvente puro.

4. En las mismas condiciones que las del problema 3, demostrar que

$$\gamma_2' = (1 + 0.001\, m_2 M_1)\gamma_2$$

donde γ_2' es el coeficiente de actividad de la solución para la concentración expresada en fracción molar, y M_1 es el peso molecular del solvente.

5. Adcock y McGlashan [*Proc. Roy. Soc.* (London), A226, 266 (1954)] encontraron que en el sistema tetracloruro de carbono-ciclohexano ΔH_m entre 10 y 55°C se representa por medio de la relación

$$\Delta H_m = (281 - 0.468\, T) N_1 N_2 \text{ cal mol}^{-1}$$

donde T es la temperatura absoluta, N_1, la fracción molar del tetracloruro de carbono, y N_2 la fracción molar de ciclohexano. Deducir de esta ecuación los calores molares parciales de mezcla de los dos constituyentes.

Respuesta: $\overline{\Delta H}_1 = (281 - 0.468\, T)N_2^2$.

6. A partir de las ecuaciones del problema 5, deducir las capacidades caloríficas parciales y totales del proceso de mezcla, esto es, ΔC_{p_m}, $\overline{\Delta C}_{p_1}$ y $\overline{\Delta C}_{p_2}$.

7. Una mezcla de $C_6H_5CH_3$ y C_6H_6 contiene 30% en peso de $C_6H_5CH_3$. A 30°C la presión de vapor de este último compuesto es 36.7 mm Hg, mientras que el del C_6H_6 es 118.2 mm. Suponiendo que los dos líquidos forman una solución ideal, calcular la presión total y parcial de cada constituyente encima de la solución a 30°C.

Respuesta: $P_{C_6H_6} = 86.7$ mm; $P_{\text{total}} = 96.5$ mm

8. A 60°C la presión de vapor del alcohol etílico es 352.7 mm Hg y la del alcohol metílico 625 mm. Una mezcla de ambos, que suponemos que se comporta idealmente, contiene un 50% en peso de cada constituyente. ¿Cuál es la composición del vapor sobre la solución a 60°C?

9. A 140°C la presión de vapor del C_6H_5Cl es 939.4 mm y la del C_6H_5Br es 495.8 mm. Suponiendo que estos dos líquidos forman una solución ideal, ¿Cuál será la composición de la mezcla de los dos, que hierve a 140°C bajo una presión de una atmósfera? ¿Cuál será la composición del vapor a esta temperatura?

10. Las soluciones de dos líquidos volátiles, A y B, obedecen la ley de Raoult. A cierta temperatura se encuentra que la presión total sobre una solución dada es 400 mm de Hg; la fracción molar de A en el vapor, es de 0.45, y en el líquido, 0.65. ¿Cuáles son las presiones de vapor de los dos líquidos puros a la temperatura dada?

11. Krestschmer y Wiebe [*J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3176 (1949)] dan los valores

siguientes del equilibrio líquido-vapor para las soluciones etanol-metilciclohexano a 55°C:

Fracción molar de etanol en el		Presión total de vapor
Líquido	Vapor	(mm de Hg)
0.0000	0.0000	168.1
0.0528	0.4835	319.8
0.1251	0.5375	352.8
0.2205	0.5645	368.0
0.3621	0.5846	376.3
0.5071	0.5988	379.8
0.6832	0.6244	380.1
0.7792	0.6528	375.8
0.9347	0.7879	337.5
1.0000	1.0000	279.9

Preparar una gráfica que proporcione las presiones totales y parciales de los constituyentes como una función de la fracción molar de etanol en la fase líquida, y determinar aquélla en la cual es máxima la presión de vapor. Suponer que éste se comporta idealmente.

12. Utilizando los datos establecidos en el problema anterior, graficar las fracciones molares de la fase líquida contra las del vapor en equilibrio. De ella deducir la fracción molar de líquido que corresponde al punto de presión máxima de vapor.

13. ¿Qué peso de azeótropo HCl-H_2O preparado a 740 mm Hg habrá que adicionarse al agua a fin de preparar 2 litros de solución de HCl 0.50 molar?

14. A 30°C una mezcla de C_6H_5OH y agua contiene un 60% en peso de ésta, y se desdobla en dos capas, la de C_6H_5OH que contiene el 70% en peso de C_6H_5OH y la de agua que posee 92% de peso en agua. Calcular los pesos relativos de las dos capas. *Respuesta:* $W_{H_2O}/W_{Ph} = 0.934$

15. Una mezcla contiene un 30% de anilina en agua, (en peso). A partir de la figura 8-16 determinar gráficamente los pesos relativos de las dos capas que se forman y la proporción de anilina contenida en cada capa a 40°C.

16. Utilizando datos adecuados de un manual, grafíquense simultáneamente las presiones de vapor del H_2O, C_6H_6 y la presión total de la mezcla contra la temperatura entre 40 y 80°C, hallándose después el punto de ebullición del sistema inmiscible C_6H_6-H_2O bajo una presión de una atmósfera.

17. Un sistema líquido totalmente inmiscible de agua y un líquido orgánico hierve a 90°C, cuando el barómetro señala una presión de 734 mm de Hg. El producto destilado contiene un 73% en peso de líquido orgánico. ¿Cuál es el peso molecular y la presión de vapor a 90°C del líquido orgánico?

Respuesta: 122.9 g/mol; 208.2 mm Hg.

18. El naftaleno se arrastra con vapor a 99.3°C bajo la presión atmosférica. ¿Qué peso de vapor se precisará para arrastrar 2 lb de naftaleno en el destilado a la citada presión?

19. Si el calor específico del vapor es 0.5 cal/g y el de vaporización del líquido en el problema 17 es 78 cal/g., calcular la cantidad total de calor y la mínima de vapor entregados a 99°C, necesarios para destilar 500 g. de líquido a 90°C.

20. Por medio de la tabla 8-4 calcular el peso de etileno que disuelve en 1000 g de agua bajo una presión de etileno de 2 atmósferas a 20°C.

Respuesta: 0.314 g.

21. El aire seco contiene 21 moles por ciento de O_2 y 79 de N_2. ¿Cuál será la composición de aquél en agua, cuando se establece el equilibrio a una temperatura de 20°C y 1 atm?

22. Una mezcla de H_2 y N_2 se halla en equilibrio con 100 g. de agua a 40°C, a una presión total, de la fase de gas, de 790.0 mm Hg. Analizada después de su secado, contiene un 40.0% de H_2, en volumen. Si suponemos que la presión de vapor del agua sobre la solución es la misma que la del agua pura, es decir, 55.3 mm de Hg a 40°C, calcular los pesos disueltos de H_2 y N_2.

23. A 20°C se dejó que el SO_2 se distribuyera entre 200 cc de $CHCl_3$ y 75 cc de H_2O. Cuando se establece el equilibrio, la capa de $CHCl_3$ contenía 0.14 moles de SO_2 y la de agua 0.05. ¿Cuál es el coeficiente de distribución del SO_2 entre el H_2O y el $CHCl_3$ a 20°C?

Respuesta: $C_{H_2O}/C_{CHCl_3} = 0.953$.

24. Usando un valor promedio de los coeficientes de distribución dados en la tabla 8-5, calcular el número de moles de H_3BO_3 que pueden extraerse de 50 cc de una solución acuosa 0.2 molar. Por, (a) una extracción simple con 150 cc de alcohol amílico, y (b) por triple extracción con porciones de alcohol amílico de 50 cc cada una.

25. (a) Demostrar que los datos siguientes de la distribución del ácido benzoico entre H_2O y C_6H_6 a 20°C, obedecen bien la relación $C^2_{H_2O}/C_{C_6H_6} = K$.

C_{H_2O}	$C_{C_6H_6}$
0.0150	0.242
0.0195	0.412
0.0289	0.970

(b) Demostrar que esta relación se obtiene con las suposiciones siguientes: (1) que la disociación del ácido benzoico en agua es ligera, y (2) que el ácido está prácticamente asociado en moléculas dobles en el C_6H_6.

26. Usando los resultados del problema anterior, calcular el número de moles de ácido benzoico que pueden extraerse de 100 cc de una solución acuosa 0.2 molar mediante 10 cc de benceno a 20°C.

27. A 25°C el coeficiente de distribución del H_2S entre el H_2O y el benceno, definido por la relación $(H_2S)_{H_2O}/(H_2S)_{C_6H_6}$, vale 0.167. ¿Cuál es el volumen mínimo de C_6H_6 necesario a 25°C para extraer de una sola vez el 90% del H_2S desde un litro de solución acuosa 0.1 molar de H_2S?

Respuesta: 1.50 litros.

28. Utilizando los datos del problema anterior hallar el volumen total de C_6H_6 que serían necesarios para remover 90% del H_2S de la solución dada en tres extracciones separadas utilizando volúmenes iguales de C_6H_6 en cada extracción.

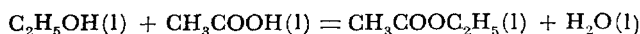
29. A 25°C el coeficiente de distribución del C_2H_5OH entre el CCl_4 y el agua, $K = (C_2H_5OH)_{CCl_4}/(C_2H_5OH)_{H_2O}$, es de 0.0244. ¿Cómo se distribuirá 1 g de C_2H_5OH entre 20 cc de H_2O y 50 cc de CCl_4.

30. Las solubilidades del $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ y $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$ expresadas en gramos de sal anhidra por 100 g de H_2O, en función de la temperatura son:

	Solubilidad	
t°C	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$
10	59.5	——
20	62.9	64.5
30	67.8	66.4
40	——	68,8
50	——	72.6

De una gráfica de solubilidades contra temperatura, deducir la de transición de $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ a $MnSO_4 \cdot 4H_2O$. ¿Cuál de estas fases es estable a 25°C?

31. En la reacción



$$C_2H_5OH(l) + CH_3COOH(l) = CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

designamos por α al número de moles de alcohol presente inicialmente, por cada mol de ácido, y por x al número de moles de ácido esterificado al establecerse el equilibrio. De estos datos

α	x
0.5	0.420
1.0	0.665
1.5	0.779

a) Calcular K_c en cada caso, y b) desde el valor medio de K_c hallar x cuando α es 0.1 moles.

9

PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LAS SOLUCIONES

En este capítulo estudiaremos cuatro propiedades de las soluciones que contienen solutos no volátiles, que son: (a) el descenso de la presión de vapor del solvente, (b) el descenso del punto de congelación, (c) el aumento del punto de ebullición, y (d) la presión osmótica. Estas propiedades se denominan *coligativas*. Dependen únicamente del número de partículas en solución y de ninguna manera de la naturaleza de las mismas. Como veremos, éste es el atributo esencial de los cuatro fenómenos mencionados antes, al menos en soluciones diluidas.

Teóricamente es conveniente subdividir las soluciones en: (a) de no electrólitos y (b) de electrólitos. En el primer caso, el soluto disuelto permanece en forma molecular sin carga, y no presenta tendencia a la disociación en iones con carga eléctrica. En tales soluciones, se establecieron ciertas leyes generales que se discutirán en seguida. Por otra parte, en las electrolíticas, el soluto se disocia en mayor o menor proporción en iones, incrementando así el número de partículas en solución. El comportamiento de ésta, respecto a ciertas propiedades, por ese motivo, cambia y exige la modificación de las leyes simples deducidas para las soluciones no electrolíticas. Por esta razón, discutiremos estas dos clases de soluciones en dos secciones distintas de este capítulo.

SOLUCIONES NO ELECTROLITICAS

Las propiedades coligativas de las soluciones no electrolíticas merecen una seria consideración porque nos proporcionan métodos valiosos de determinación del peso molecular de las sustancias disueltas y la posibili-

dad de evaluar cierto número de cantidades termodinámicas de gran importancia. Aquí, nos proponemos principalmente presentar los principios básicos comprendidos, y su uso para la determinación de los pesos moleculares de los solutos.

DESCENSO DE LA PRESION DE VAPOR DEL SOLVENTE

Un soluto disuelto hace descender la presión de vapor del líquido solvente en que se encuentra. Este descenso se comprende fácilmente, si tenemos en cuenta la ley de Raoult demostrada en el capítulo anterior. Si designamos por N_1 a la fracción molar de solvente, N_2 la del soluto, P^0 la presión de vapor del solvente puro y P la del vapor del solvente sobre una solución dada resulta entonces, según la ley de Raoult que P viene dada por

$$P = P^0 N_1 \qquad \textbf{(1)}$$

Como N_1 en una solución es siempre menor que la unidad, P debe ser menor que P^0. En consecuencia, *la solución de un soluto en un solvente hace descender la presión de vapor de este último respecto a la del solvente puro.* Además, cuando el soluto no es volátil no contribuye a la presión total de vapor, y por tanto la ecuación (1) nos da también la presión de vapor sobre la solución, que en este caso es debida al solvente solo y es siempre menor que P^0.

La magnitud de este descenso, ΔP, es

$$\begin{aligned} \Delta P &= P^0 - P = P^0 - P^0 N_1 \\ &= P^0(1 - N_1) \\ &= P^0 N_2 \qquad \textbf{(2)} \end{aligned}$$

De acuerdo con la ecuación (2), la disminución de presión de vapor del solvente depende tanto de la presión de vapor de éste como de la fracción molar de soluto. Con otras palabras, es función de la naturaleza del solvente y de la concentración del soluto, pero no de la naturaleza de este último. Sin embargo, si consideramos *el descenso relativo de presión de vapor,* es decir, la relación $\Delta P/P^0$; entonces de la ecuación (2)

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{P^0 - P}{P^0} = N_2 \qquad \textbf{(3)}$$

depende solamente de la fracción molar de soluto y es *completamente independiente* tanto de la naturaleza del soluto como del solvente. La ecuación (3), una forma de la ley de Raoult, para soluciones de solutos no volátiles, nos muestra que la disminución que nos ocupa, es una propiedad coligativa, porque depende únicamente de la concentración del soluto.

La validez de la aplicación de la ley de Raoult en este caso puede juzgarse por los datos de la tabla 9-1, correspondientes a soluciones de manita a 20°C. Teniendo en cuenta las dificultades de medir pequeñas diferencias de presión de vapor, la concordancia entre la teoría y la experiencia es satisfactoria.

TABLA 9–1. Descenso de la presión de vapor de las soluciones acuosas de manita a 20°C ($P^0 = 17.51$ mm Hg)

Moles de manita por 1000 g de H_2O	ΔP observado (mm Hg)	ΔP calculado (mm de Hg)
0.0984	0.0307	0.0311
0.1977	0.0614	0.0622
0.2962	0.0922	0.0931
0.4938	0.1536	0.1547
0.6934	0.2162	0.2164
0.8922	0.2792	0.2775
0.9908	0.3096	0.3076

Tanto la ecuación (2) como la (3) pueden emplearse para calcular el descenso de presión de vapor de las soluciones de solutos no volátiles; o bien, conociendo aquél se emplean para determinar el peso molecular de la sustancia disuelta.

Consideremos el problema de calcular la presión de vapor del solvente sobre la solución que contiene 53.94 g. de manita (peso molecular = 182.11) por 1000 g. de agua a 20°C. A esta temperatura la presión de vapor del agua es 17.51 mm de Hg. De acuerdo con la ecuación (2).

$$\begin{aligned}\Delta P &= P^0 - P = P^0 N_2 \\ &= P^0 \left[\frac{W_2/M_2}{W_1/M_1 + W_2/M_2}\right]\end{aligned} \quad (4)$$

donde W_2 y M_2 son el peso y peso molecular del soluto, mientras que W_1 y M_1 los correspondientes al solvente. Al sustituir los datos señalados en la ecuación (4), obtendremos

$$\begin{aligned}\Delta P &= 17.51 \left[\frac{53.94/182.11}{1000/18.016 + 53.94/182.11}\right] \\ &= 17.51 \times 0.0053 \\ &= 0.0929 \text{ mm Hg}\end{aligned}$$

La presión de vapor de la solución es, por lo tanto:

$$P = P^0 - \Delta P = 17.51 - 0.09 = 17.42 \text{ mm Hg}$$

Si conocemos el descenso de presión de vapor, podemos proceder a la inversa en la ecuación (4) y calcular M_2. Además, en soluciones muy diluidas W_2/M_2 es muy pequeño comparado con W_1/M_1, y la ecuación (4) se reduce a

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2} \tag{5}$$

AUMENTO DEL PUNTO DE EBULLICION DE LAS SOLUCIONES

Las soluciones que contienen solutos no volátiles hierven a temperaturas *más elevadas* que las del solvente puro. La diferencia entre los puntos de ebullición de la solución y del solvente para una presión constante establecida, se conoce como *elevación del punto de ebullición,* que depende de la naturaleza del solvente y la concentración del soluto, pero es independiente, por lo menos en soluciones diluidas, de la naturaleza del soluto en tanto éste no se ionice.

Este aumento es fácil de comprender en función de la disminución de la presión de vapor y es una consecuencia directa de ella. Consideremos el diagrama presión de vapor-temperatura de la figura 9-1. La curva AB representa la presión de vapor del solvente puro como función de la

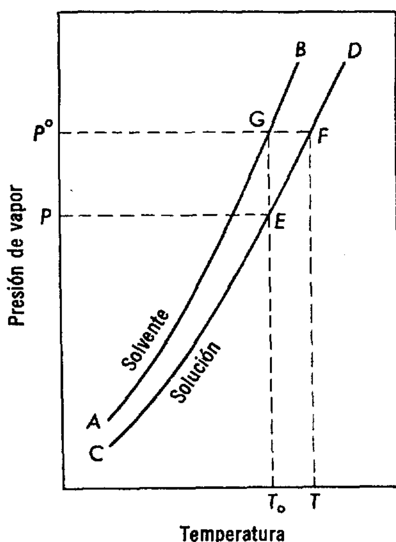


Figura 9–1. Ascenso del punto de ebullición debida a los solutos.

temperatura. Como la presión de vapor de la solución es, para todas las temperaturas, menor que la del solvente, la curva de presión de vapor-temperatura de la solución debe quedar debajo de la del solvente puro

y de aquí que quedará representada por otra tal como CD en la figura. A fin de alcanzar el punto de ebullición correspondiente a cierta presión externa que se ejerce sobre la solución P^0, debe calentarse a temperaturas a las cuales las presiones de vapor respectivas igualan la de confinamiento. Como lo señala el diagrama, el solvente puede alcanzar la presión P^0 a la temperatura T_0, pero la solución debe elevarse a T mayor que T_0, antes de que se alcance la misma presión. En consecuencia para la misma presión externa, la solución debe hervir a una temperatura más elevada que la del solvente puro; y, el ascenso del punto de ebullición de la solución, ΔT_b, está dado por $\Delta T_b = T - T_0$. Estas consideraciones son completamente generales y se aplican a cualquier solución de soluto no volátil.

Al aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron y la ley de Raoult a las condiciones descritas en la figura 9-1, es posible deducir una relación entre el ascenso del punto de ebullición de la solución y su concentración. Como los puntos E y F quedan sobre la curva de presión de vapor de la solución, ambos están dados por la ecuación de Clausius-Clapeyron.

$$\ln \frac{P^0}{P} = \frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{T - T_0}{TT_0}\right) \tag{6}$$

donde P y P^0 son las presiones de vapor de la solución a las temperaturas T_0 y T respectivamente. ΔH_v es el calor de vaporización por mol de solvente desde la solución. Si ésta es diluida, aquel calor equivale esencialmente al de vaporización por mol de solvente puro. De nuevo, cuando la solución es diluida, T no es muy diferente de T_0, y de aquí que podemos escribir $TT_0 = T_0^2$. En consecuencia, la ecuación (6) se tranforma en

$$\ln \frac{P^0}{P} = -\ln \frac{P}{P^0} = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_0^2} \tag{7}$$

En la ecuación (7), P es la presión de vapor de la solución a T_0 mientras que P^0 es también la del solvente puro a la misma temperatura. Cuando la ley de Raoult es aplicable a la solución, resulta

$$\frac{P}{P^0} = N_1 = 1 - N_2 \tag{8}$$

donde N_2 es la fracción molar de soluto en solución. De aquí, la ecuación (7) se convierte en

$$\ln (1 - N_2) = -\frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_0^2} \tag{9}$$

Además, el desarrollo de $\ln(1 - N_2)$ en serie de potencias, da la expresión siguiente

$$\ln (1 - N_2) = -N_2 - \frac{N_2^2}{2} - \frac{N_2^3}{3} - \cdots$$

y como se especificó que la solución era diluida, N_2 debe ser pequeño; con lo cual todos los términos del desarrollo después del primero, deben considerarse despreciables, y podemos escribir $-N_2$ en vez de $\ln(1-N_2)$ en la ecuación (9),

$$-N_2 = -\frac{\Delta H_v}{R}\cdot\frac{\Delta T_b}{T_0^2}$$

y por tanto:

$$\Delta T_b = \frac{RT_0^2}{\Delta H_v}\cdot N_2 \tag{10}$$

La ecuación (10) nos da el aumento del punto de ebullición de una solución en función del punto de ebullición y calor de vaporización del solvente, y de la fracción molar de soluto en la solución. Como para un solvente dado T_0 y ΔH_v son constantes, el aumento del punto de ebullición en soluciones diluidas es proporcional a la fracción molar de soluto únicamente y no es dependiente de la naturaleza del soluto, por tanto, es una propiedad coligativa.

Es práctica común en el estudio de esta propiedad, expresar la concentración no en fracción molar sino en *moles de soluto por 1000 g de solvente,* es decir, molalidad m. Si ahora designamos con n_1 el número de moles de solvente en 1000 g, entonces,

$$N_2 = \frac{m}{n_1+m} \approx \frac{m}{n_1}$$

puesto que en soluciones diluidas m es pequeño en relación con n_1 y puede despreciarse. Por lo tanto:

$$\Delta T_b = \left[\frac{RT_0^2}{\Delta H_v n_1}\right] m \tag{11}$$

Para un solvente dado, todas las cantidades en el paréntesis de la ecuación (11) son constantes, y el término total. Escribiendo

$$K_b = \frac{RT_0^2}{\Delta H_v n_1} \tag{12}$$

la ecuación (11) se reduce finalmente a

$$\Delta T_b = K_b m \tag{13}$$

De acuerdo con la ecuación (13) el ascenso del punto de ebullición de una solución diluida es directamente proporcional a *la molalidad de la solución.* La constante de proporcionalidad K_b se denomina *constante molal de elevación del punto de ebullición* o *constante ebulloscópica,* y significa el incremento del punto de ebullición de una solución 1 molal

de un soluto en un solvente cuando son aplicables las leyes de las soluciones diluidas a dichas concentraciones.

La validez de la ecuación (13) se comprueba de varias formas. En primer lugar, la ecuación exige que para un solvente dado, el ascenso del punto de ebullición sea proporcional a la molalidad independientemente de su naturaleza, y además que la constante de proporcionalidad resulte independiente también de la naturaleza o concentración del soluto. En ambos casos, dicha ecuación se muestra de acuerdo con los resultados experimentales de las soluciones diluidas. Aún es posible realizar una prueba más crítica, al comparar los valores observados de K_b con los predichos por la ecuación (12). Si ésta es válida, debe ser factible calcular la constante de ascenso del punto de ebullición por mol por un conocimiento del punto de ebullición normal y del calor de vaporización del solvente. Por ejemplo, $T_0 = 373.2°K$ en el caso del agua, y 539 calorías por gramo es el calor de vaporización. Al aplicar la ecuación (12) resulta

$$
\begin{aligned}
K_b &= \frac{RT_0^2}{\Delta H_v n_1} \\
&= \frac{1.987 \times (373.2)^2}{(18.02 \times 539)(1000/18.02)} \\
&= 0.513°
\end{aligned}
$$

Este valor es muy bueno en relación con el observado experimentalmente de $K_b = 0.52°$.

La tabla 9-2 muestra los puntos de ebullición normales y las constantes ebulloscópicas observadas de buen número de solventes, y así mismo se incluyen las de ascenso molar calculadas de la ecuación (12), para facilitar la comparación. La concordancia entre los valores calculados y observados es muy satisfactorio, si tenemos en cuenta la incertidumbre de algunas

TABLA 9-2. Constantes de ascenso del punto de ebullición molal

Solvente	Punto de ebullición (°C)	K_b(obs)	K_b(calc.)
Acetona	56.5	1.72	1.73
Tetracloruro de carbono	76.8	5.0	5.02
Benceno	80.1	2.57	2.61
Cloroformo	61.2	3.88	3.85
Alcohol etílico	78.4	1.20	1.19
Eter etílico	34.6	2.11	2.16
Alcohol metílico	64.7	0.80	0.83
Agua	100.0	0.52	0.51

determinaciones de los puntos de ebullición: en vista de lo cual, se utiliza la ecuación (12) al calcular calores de vaporización del solvente, a partir de los valores experimentales de K_b.

CALCULO DE LOS PESOS MOLECULARES A PARTIR DEL ASCENSO DEL PUNTO DE EBULLICION

Si designamos por ΔT_b al aumento del punto de ebullición para una solución que contiene W_2 g de soluto, cuyo peso molecular es M_2 disuelto en W_1 g de solvente, entonces el peso de soluto por 1000 g de solvente es

$$\frac{W_2 \times 1000}{W_1}$$

y de aquí que m, la molalidad de la solución, es

$$m = \frac{W_2 \times 1000}{W_1 M_2} \qquad (14)$$

La ecuación (13) en función de la (14) nos da

$$\Delta T_b = K_b \left(\frac{1000\ W_2}{W_1 M_2}\right) \qquad (15)$$

Si conocemos la constante ebulloscópica de un solvente, es suficiente determinar el aumento del punto de ebullición de una solución por un soluto desconocido en cierta cantidad dada, para poder hallar el peso molecular de dicho soluto. Cuando por el contrario se desconoce la constante se hace una determinación independiente de ΔT_b con un soluto de peso molecular conocido. Los cálculos involucrados se comprenderán mejor mediante un ejemplo. Una solución que posee 0.1526 g de naftaleno (cuyo peso molecular es 128.17) en 50.00 g de tetracloruro de carbono origina un aumento del punto de ebullición de 0.402°C, mientras que otra con 0.6216 g de soluto desconocido en el mismo peso de solvente da un aumento de 0.647°C. Hallar el peso molecular del soluto desconocido.

Para hallar el valor de K_b del tetracloruro de carbono tenemos los datos siguientes:

$$W_1 = 50.00 \text{ g.} \qquad \Delta T_b = 0.402°\text{C}$$
$$W_2 = 0.5126 \text{ g.} \qquad M_2 = 128.17$$

Al sustituirlos en la ecuación (15) obtendremos:

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{\Delta T_b W_1 M_2}{1000\ W_2} \\ &= \frac{0.402 \times 50.00 \times 128.17}{1000 \times 0.5126} \\ &= 5.03°\text{C/mol/1000 g de solvente} \end{aligned}$$

Utilizando ahora el valor hallado de K_b, junto con la información de la sustancia no conocida,

$$W_1 = 50.00\text{ g} \qquad W_2 = 0.6216\text{ g} \qquad \Delta T_b = 0.647°\text{C}$$

La ecuación (15) nos da para M_2, el siguiente valor

$$M_2 = \frac{1000\, W_2 K_b}{W_1 \cdot \Delta T_b}$$
$$= \frac{1000 \times 0.6216 \times 5.03}{50.00 \times 0.647}$$
$$= 96.7\text{ g mol}^{-1}$$

DESCENSO DEL PUNTO DE CONGELACION DE LAS SOLUCIONES

Al enfriar una solución diluida, se alcanza eventualmente una temperatura en la cual el *solvente sólido* comienza a separarse. La temperatura en que comienza tal separación se conoce como *punto de congelación de la solución,* que de una manera más general se define como aquella temperatura en la cual una solución particular se halla en equilibrio con el solvente sólido.

Las soluciones se congelan a temperaturas *menores* que el solvente puro. El descenso del punto de congelación de una solución es, otra vez, una consecuencia directa de la disminución de la presión de vapor del solvente por el soluto disuelto. Para darnos cuenta de este hecho, consideremos el diagrama de presión de vapor-temperatura de la figura 9-2, en el cual *AB* es la curva de sublimación del solvente sólido, mientras que *CD* es de presión de vapor del líquido solvente puro. En el punto de congelación de este último, se hallan en equilibrio la fase sólida y la líquida y en consecuencia ambas deben poseer idéntica presión de vapor. El único punto del diagrama en el cual ambas formas del solvente puro tienen igual presión de vapor es en *B,* intersección de *AB* y *CD,* y por tanto T_0, que corresponde a *B,* debe ser el punto de congelación del solvente puro. Cuando en éste se disuelve un soluto, hay un descenso de la presión de vapor de este último, y ya no hay equilibrio a T_0, sino que se alcanza de nuevo cuando la curva de presión de vapor de la solución, corta la de sublimación, y entonces tendremos el punto de congelación de la solución. Como la curva de presión de vapor de la solución, *EF,* queda debajo de la del solvente puro, la intersección de *EF* y *AB* tiene lugar solamente en un punto tal como *E* para el cual la temperatura es menor que T_0. De aquí que cualquier solución debe tener un punto de congelación *T,* menor que la del solvente T_0.

La depresión del punto de congelación de una solución, viene definido por $\Delta T_f = T_0 - T$ y representa el número de grados, en que aquel punto

es menor que el del solvente puro. La magnitud de ΔT_f depende tanto de la naturaleza del solvente como de la concentración de la solución. Cuando éstas son diluidas, el valor de ΔT_f varía linealmente con la concentración, sin depender de la naturaleza del soluto. La constante de proporcionalidad de esta variación de concentración, es sin embargo una función del solvente y cambia considerablemente para los diferentes solventes.

Para establecer una relación matemática entre el descenso del punto de congelación de una solución con los factores mencionados, consideremos de nuevo la figura 9-2. Designemos por P_s a la presión de vapor del sólido y del solvente líquido puro a T_0, y por P la del solvente sólido y

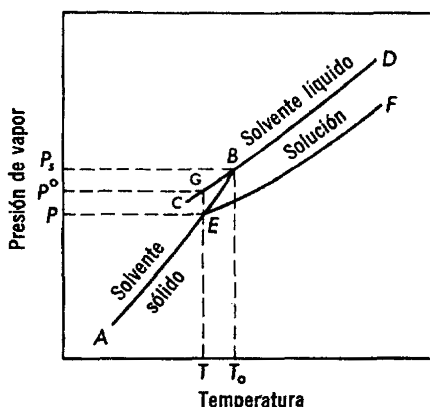


Figura 9–2. Depresión del punto de congelación por adición de soluto.

solución a la temperatura T. De nuevo, sea P^0 la presión de vapor del solvente líquido sobreenfriado a T, punto G. Puesto que los puntos G y B quedan en la misma línea de presión de vapor, están relacionados entre sí por la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\ln \frac{P_s}{P_0} = \frac{\Delta H_v(T_0 - T)}{RT_0T} \tag{16}$$

donde ΔH_v es el calor de vaporización del solvente puro. Análogamente, como los puntos E y B se encuentran sobre la misma curva de sublimación podemos establecer que

$$\ln \frac{P_s}{P} = \frac{\Delta H_s(T_0 - T)}{RT_0T} \tag{17}$$

donde ΔH_s es el calor de sublimación del solvente sólido. Restando ahora

la ecuación (17) de la (16), resulta:

$$\ln P_s - \ln P^0 - \ln P_s + \ln P = \frac{\Delta H_v(T_0 - T)}{RT_0T} - \frac{\Delta H_s(T_0 - T)}{RT_0T}$$

$$\ln P - \ln P^0 = -\frac{(\Delta H_s - \Delta H_v)(T_0 - T)}{RT_0T}$$

$$\ln \frac{P}{P^0} = -\frac{(\Delta H_s - \Delta H_v)(T_0 - T)}{RT_0T} \tag{18}$$

Pero $(\Delta H_s - \Delta H_v) = \Delta H_f$, calor de fusión del solvente. Por esa razón

$$\ln \frac{P}{P^0} = -\frac{\Delta H_f(T_0 - T)}{RT_0T} = -\frac{\Delta H_f \Delta T_f}{RT_0T} \tag{19}$$

La ecuación (19) relaciona la presión de vapor del solvente sólido a la temperatura T, con la del solvente líquido puro a la misma temperatura, en la cual las presiones de vapor de este último y de la solución son iguales (punto de congelación de la solución), por lo tanto la ecuación (19) establece también una relación entre la presión de vapor de *la solución* y la del solvente puro en T. Si suponemos ahora, que la ley de Raoult es aplicable, tendremos: $P/P^0 = N_1 = (1 - N_2)$, donde N_1 y N_2 son las fracciones molares del solvente y soluto en la solución, y la ecuación (19) se transforma en

$$\ln (1 - N_2) = -\frac{\Delta H_f \Delta T_f}{RT_0T} \tag{20}$$

Cuando N_2 es pequeño, es decir, cuando la solución es diluida, $\ln(1 - N_2)$ es esencialmente igual que $-N_2$, y T_0T vale T_0^2.

$$-N_2 = -\frac{\Delta H_f \Delta T_f}{RT_0^2}$$

y

$$\Delta T_f = \left(\frac{RT_0^2}{\Delta H_f}\right) N_2 \tag{21}$$

Finalmente designemos por m la *molalidad* de la solución y por n_1 el número de moles del solvente en 1000 g, $N_2 = m/n_1$ (aproximadamente),

$$\Delta T_f = \left(\frac{RT_0^2}{\Delta H_f\, n_1}\right) m$$

$$= K_f\, m \tag{22}$$

donde

$$K_f = \frac{RT_0^2}{\Delta H_f\, n_1} \tag{23}$$

La ecuación (22) es la relación fundamental de crioscopía y es exactamente análoga a (13) que corresponde al aumento del punto de ebullición. K_f, denominada *constante crioscópica* o de *descenso del punto de*

congelación molal del solvente, se define en función de las cantidades características del solvente solo, sin depender de la concentración o naturaleza del soluto. Como para un solvente dado K_f es una constante, la depresión del punto de congelación está determinado por la concentración del soluto únicamente y es una propiedad coligativa.

Una prueba importante de la ecuación (22) es la constancia de K_f con la concentración, para un solvente dado. La tabla 9-3 muestra algunos datos experimentales del descenso del punto de congelación en soluciones

TABLA 9–3. Depresiones del punto de congelación de soluciones de urea en agua

m	ΔT_f	$K_f = \Delta T_f/m$
0.000538	0.001002	1.862
0.004235	0.007846	1.851
0.007645	0.01413	1.849
0.012918	0.02393	1.850
0.01887	0.03496	1.853
0.03084	0.05696	1.848
0.04248	0.07850	1.848
		1.852

de urea en agua y el valor de $K_f = \Delta T_f/m$ calculado a partir de los mismos. Como nos lo muestra la última columna, K_f, es una constante a lo largo de todo el intervalo de concentraciones y vale 1.85. Se han obtenido valores esencialmente idénticos para la constante crioscópica del agua con otros solutos. Además, el valor de la misma está de acuerdo con el valor predicho para el agua como solvente según la ecuación (23). En efecto, $T_0 = 273.2$, $\Delta H_f = 79.71 \times 18.02$, y $n_1 = 1000/18.02$. Por lo tanto

$$K_f = \frac{1.987(273.2)^2}{(79.71 \times 18.02)(1000/18.02)}$$
$$= 1.857°C/mol/1000 \text{ g } H_2O$$

Análoga concordancia entre la teoría y la experiencia se ha obtenido con otros muchos solventes. La tabla 9-4 señala algunos de ellos, sus puntos de congelación y sus constantes crioscópicas. Como se puede observar, la constante crioscópica mínima señalada es la del agua, de aquí que, para una concentración dada de soluto, se logran depresiones del punto de congelación más pronunciados en otros solventes, hecho de gran importancia en el uso de éstos para la determinación de pesos moleculares.

A causa de las suposiciones hechas en su derivación, la ecuación (22) es válida sólo en soluciones diluidas; en concentraciones mayores, K_f se

TABLA 9–4. Constantes crioscópicas de algunos solventes

Solvente	Punto de congelación (°C)	K_f
Acido acético	16.7	3.9
Benceno	5.5	5.12
Bromoformo	7.8	14.4
Alcanfor	178.4	37.7
Ciclohexano	6.5	20.0
1,4-Dioxano	10.5	4.9
Naftaleno	80.2	6.9
Fenol	42	7.27
Tribromofenol	96	20.4
Trifenilfosfato	49.9	11.76
Agua	0.00	1.86

desvía considerablemente de la constancia, y la desviación es tanto mayor cuanto lo es la concentración. Así, la constante crioscópica del benceno evaluada a partir de determinaciones del punto de congelación es 5.09°C por mol en una solución 0.1184 molal y sólo 4.82°C por mol en otra 1.166 molal.

En vista de la facilidad con que se obtienen datos suficientemente precisos de puntos de congelación resultan muy convenientes y seguros en la determinación de pesos moleculares de solutos en solución. Los cálculos comprendidos son exactamente análogos a los efectuados en conexión con el aumento del punto de ebullición, lo mismo que sus ecuaciones y otros datos necesarios. Si la expresión de m obtenida a partir de la ecuación (14) se sustituye en la ecuación (22) resulta:

$$\Delta T_f = K_f \left(\frac{1000\, W_2}{W_1 M_2} \right) \tag{24}$$

desde la cual, se sigue que el peso molecular es

$$M_2 = K_f \left(\frac{1000\, W_2}{\Delta T_f\, W_1} \right) \tag{25}$$

Por esa razón, para calcular el peso molecular debe conocerse K_f del solvente y medirse ΔT_f, W_1 y W_2. Si no se conoce K_f se calcula por medio de la ecuación (23) o se determina mediante los puntos de congelación con una solución que contiene soluto de peso molecular conocido en el mismo solvente.

SEPARACION DE SOLUCIONES SOLIDAS POR CONGELACION

Las consideraciones y ecuaciones de la depresión del punto de congelación son válidas sólo cuando el sólido que se separa de tales soluciones es el solvente puro, pero en ocasiones, como sucede con soluciones de yodo o tiofeno en benceno, el sólido que cristaliza contiene el soluto disuelto en forma de solución sólida. En este caso, la ecuación (22) y otras basadas en ésta, no son aplicables. Consideraciones teóricas nos muestran, que, entonces, es preciso reemplazar la ecuación (22) por

$$\Delta T_f = K_f(1 - k)m \qquad \textbf{(26)}$$

donde los símbolos tienen el mismo significado que antes, y k es la relación de la fracción molar de soluto en el sólido a la fracción molar de soluto en solución. Sin embargo, cuando la fase sólida no es pura, deben distinguirse dos condiciones. Si el soluto es más soluble en el solvente líquido que en el sólido, k es una fracción positiva, y por tanto $(1 - k)$ es menor que la unidad. El efecto es, por tanto, producir una depresión del punto de congelación menor que el que cabría anticipar por la separación del solvente sólido puro. Si, por otra parte, el soluto es más soluble en la fase sólida que en el líquido, $k > 1$ y $(1 - k)$ es negativo, y en estas condiciones, lo es también ΔT_f; es decir se observa un *ascenso* en vez de un descenso en el punto de congelación de la solución. Esta conducta se presenta rara vez en circunstancias normales, pero no sucede así con los metales y sales que forman soluciones sólidas.

OSMOSIS Y PRESION OSMOTICA

Cuando una solución de soluto se separa de un solvente puro mediante una membrana semipermeable, es decir, que permite el paso del solvente pero no del soluto, se observa que aquél tiende a pasar a través de la membrana a la solución, y de ahí a diluirlo. El fenómeno, llamado *ósmosis,* fue observado por vez primera por Abbé Nollet en 1748. Para solutos acuosos de bajo peso molecular, la mejor membrana semipermeable conocida es una película de ferrocianuro de cobre, $Cu_2Fe(CN)_6$, preparado por contacto de una solución de una sal cúprica con una de ferrocianuro de potasio. Con solutos de elevado peso molecular en solventes orgánicos las membranas más usuales son películas finas de celulosa o nitrato de celulosa.

Antes de continuar, es necesario definir una cantidad llamada presión osmótica, Π. Con este fin consideremos el diagrama mostrado en la figura 9-3. A es una cámara abierta en un extremo y cerrada en el otro con un pistón móvil B. La cámara se divide por medio de una membrana semi-

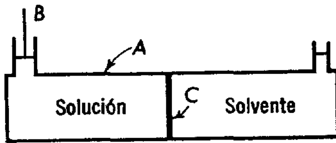


Figura 9–3. Presión osmótica de las soluciones.

permeable C en dos secciones, de las cuales la de la derecha está llena con un solvente puro, y la otra con solución que contiene algún soluto. A causa de la ósmosis, el solvente tiende a pasar a través de la membrana hacia la solución y desplaza el pistón hacia arriba. El movimiento del pistón y la ósmosis se detienen al aplicar una presión sobre aquél a fin de mantenerlo en su posición original; se llama *presión osmótica* de la solución a la presión mecánica que debe aplicarse sobre la solución para impedir la ósmosis del solvente hacia la solución a través de una membrana semipermeable. Como veremos, depende de muchos factores, pero no es función de la naturaleza de la membrana en tanto ésta sea semipermeable. De aquí que la presión osmótica, debe considerarse como una medida de alguna diferencia real, expresable en unidades de presión, entre la naturaleza del solvente y solución más bien que un fenómeno para el cual es responsable la membrana. En realidad ésta constituye un simple artificio por el cual se pone de manifiesto una diferencia existente.

La serie de mediciones más extensa sobre presiones osmóticas de soluciones acuosas la realizaron Earl de Berkeley y Hartley (1906-1909) en Inglaterra, y Frazer, Morse y sus colaboradores (1901-1923) en E. U. La figura 9-4 presenta un diagrama esquemático del aparato usado por Berkeley y Hartley.

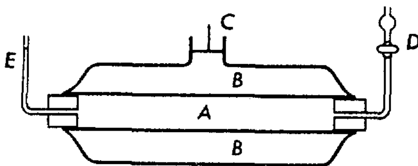


Figura 9-4. Aparato de presión osmótica de Berkeley y Hartley.

A es un tubo poroso sobre cuya cara externa, se ha depositado por una técnica especial una capa de ferrocianuro de cobre. Este tubo, fue montado por medio de juntas a prueba de agua dentro de una camisa metálica *B*, que lleva un ajuste *C* con el cual se aplica presión. Por *D* se llena *A* con agua pura hasta una señal fija sobre el capilar *E*, y en *B* se coloca la solución problema, entonces se sumerge el aparato en un termostato. Como resultado de la ósmosis, el nivel del líquido en *E* tiende a descender. Al aplicar presión por *C* el nivel en *E* se restablece y la presión que es necesario aplicar para lograr dicha restauración es una medida de la presión osmótica de la solución. Con este procedimiento se establece pronto el equilibrio y no varía la concentración de la solución.

La tabla 9-5 nos presenta datos exactos de las presiones osmóticas de soluciones de sacarosa en agua a diferentes temperaturas, según mediciones realizadas por Berkeley, Hartley y Morse, Frazer y colaboradores, y son muy características de las soluciones acuosas obtenidas con sustancias no electrolíticas.

TABLA 9–5. Presiones osmóticas de las soluciones acuosas de la sacarosa

m (moles/1000 g H_2O)	Presión osmótica (atm)				
	0°	20°	40°	60°	80°
0.100	2.46	2.59	2.66	2.72	
0.200	4.72	5.06	5.16	5.44	
0.300	7.09	7.61	7.84	8.14	
0.400	9.44	10.14	10.60	10.87	
0.500	11.90	12.75	13.36	13.67	
0.600	14.38	15.39	16.15	16.54	
0.700	16.89	18.13	18.93	19.40	
0.800	19.48	20.91	21.80	22.33	23.06
0.900	22.12	23.72	24.74	25.27	25.92
1.000	24.83	26.64	27.70	28.37	28.00

RELACION ENTRE LA PRESION OSMOTICA Y LA DE VAPOR

Partiendo de consideraciones puramente termodinámicas es posible obtener una relación entre la presión osmótica y el descenso de la presión de vapor de una solución. A una temperatura constante y la presión externa de una atmósfera, la transferencia de solvente a la solución tiene lugar porque la energía libre molar del solvente puro, F_1^0, es mayor que la correspondiente de la solución, $\bar{F}_1$: Para alcanzar el equilibrio entre ambos y detener la ósmosis, es necesario incrementar el valor de $\bar{F}_1$ a $\bar{F}_1'$ elevando la presión externa de la solución desde 1 atm a la presión P.

Si este incremento en la energía libre es ΔF, entonces la condición de equilibrio osmótico se establece cuando

$$F_1^0 = \bar{F}_1 + \Delta F$$

y de aquí

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = -\Delta F \tag{27}$$

Pero, según las ecuaciones (30) y (42) del capítulo anterior $\bar{F}_1 - F_1^0 = RT \ln a_1 = RT \ln P_1/P_1^0$ cuando la fase de vapor del solvente se comporta de manera ideal, y de aquí que la ecuación (27) se transforma en

$$RT \ln P_1/P_1^0 = -\Delta F$$

ó

$$\Delta F = RT \ln \frac{P_1^0}{P_1} \tag{28}$$

Para encontrar ΔF utilizamos la ecuación (7) del capítulo 8, que conduce a la expresión

$$d\bar{F}_1 = \bar{V}_1 dP$$

donde $\bar{V}_1$ es el volumen molar parcial del solvente en solución. Si integramos esta ecuación entre los límites $\bar{F}_1 = \bar{F}_1$ cuando $P = 1$ atm, y $\bar{F}_1 = \bar{F}_1'$ a la presión P, obtenemos

$$\int_{\bar{F}_1}^{\bar{F}_1'} d\bar{F}_1 = \int_1^P \bar{V}_1 dP$$

$$\bar{F}_1' - \bar{F}_1 = \int_1^P \bar{V}_1 dP \qquad \textbf{(29)}$$

Pero $\bar{F}_1' - \bar{F}_1 = \Delta F$. Además, si suponemos que $\bar{V}_1$ es independiente de la presión, la ecuación (29) se convierte en

$$\Delta F = \bar{V}_1 (P - 1)$$
$$= \bar{V}_1 \Pi \qquad \textbf{(30)}$$

donde $\Pi = (P - 1)$ es la presión que debe aplicarse para detener el proceso osmótico, es decir la presión osmótica. Al sustituir la ecuación (30) en (28) resulta:

$$\Pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} \ln \frac{P_1^0}{P_1} \qquad \textbf{(31)}$$

que es la relación buscada entre el descenso de la presión de vapor y la presión osmótica. Cuando las soluciones involucradas no son demasiado concentradas, $\bar{V}_1$ se toma idéntica con V_1^0 que es el volumen molar del solvente, y entonces

TABLA 9–6. Comparación de los cálculos de la presión osmótica con los observados en las soluciones de sacarosa, a 30°C

m	$\Pi_{obs.}$ atm	$\Pi_{calc.}$ Ec. (32)	$\Pi_{calc.}$ Ec. (33)
0.100	2.47	2.44	2.40
1.000	27.22	27.0	20.4
2.000	58.37	58.5	35.1
3.000	95.16	96.2	45.5
4.000	138.96	138.5	55.7
5.000	187.3	183.0	64.5
6.000	232.3	231.0	—

la ecuación (31) nos da

$$\Pi = \frac{RT}{V_1^0} \ln \frac{P_1^0}{P_1} \qquad \textbf{(32)}$$

La ecuación (32) permite el cálculo de la presión osmótica de una solución a partir de su presión de vapor y el del solvente puro, a cualquier temperatura constante T. Además reproduce las presiones osmóticas observadas incluso cuando las concentraciones son bastante elevadas, como se observa en las columnas segunda y tercera de la tabla 9-6.

ECUACION DE VAN'T HOFF DE LA PRESION OSMOTICA

La ecuación (32) se reduce a una forma más simple en el caso de soluciones diluidas que obedecen la ley de Raoult. Entonces $P_1/P_1^0 = N_1 = 1 - N_2$, y de aquí que

$$\Pi V_1^0 = -RT \ln (1 - N_2)$$

Si desarrollamos $\ln (1 - N_2)$ en serie de potencias como se realizó con anterioridad, todos los términos después del primero resultan despreciables en soluciones diluidas, y por tanto $\ln (1 - N_2)$ es igual que $-N_2 = - n_2/n_1$, donde n_2 es el número de moles de soluto en n_1 de solvente. De aquí que

$$\Pi V_1^0 = \frac{RTn_2}{n_1}$$

y

$$\Pi(V_1^0 n_1) = n_2 RT$$

Pero $V_1^0 n_1$ es el volumen total de solvente que contiene n_2 moles de soluto, que para soluciones diluidas es esencialmente el volumen V de la solución. En consecuencia

$$\Pi V = n_2 RT \qquad \textbf{(33)}$$

o, de otra manera

$$\Pi = CRT \qquad \textbf{(34)}$$

donde C es la molaridad de la solución.

La ecuación (33) se conoce como ley de *Van't Hoff* de las soluciones ideales. Esta ecuación es idéntica en su forma con la ley de los gases ideales, donde Π reemplaza la presión del gas, P. Su validez puede juzgarse de los datos dados en la tabla 9-7 y la columna final de la 9-6. Como cabe esperar, la ecuación se aplica sólo a soluciones diluidas, esto es, para molaridades menores que 0.2.

La ecuación de Van't Hoff se puede utilizar para encontrar los pesos moleculares de solutos disueltos, de igual manera que la ley de los gases ideales se utiliza para hallar los de los gases. Sin embargo, este método rara vez se utiliza excepto en el trabajo con polímeros de cadena larga, a causa de la gran dificultad de obtener datos precisos de las presiones osmóticas para soluciones diluidas.

TABLA 9-7. *Presión osmótica de las soluciones acuosas de la sacarosa a 14°C*

C	Π (Atm) Obs.	Π (Atm) Ec. (34)
0.0588	1.34	1.39
0.0809	2.00	1.91
0.1189	2.75	2.80
0.1794	4.04	4.23

La misma información deseada se logra por determinación del descenso del punto de congelación, pero con una exactitud que rara vez se alcanza en las mediciones de la presión osmótica.

SOLUCIONES DE LOS ELECTROLITOS

Las soluciones de los no electrólitos en agua y otros solventes no conducen la electricidad, presentando las propiedades coligativas descritas en las secciones anteriores. Las relaciones establecidas en aquellos casos, se cumplen también por las soluciones que dan para las sustancias disueltas pesos moleculares normales, o múltiplos sencillos de los mismos. Por otra parte, existen sustancias, especialmente sales, ácidos inorgánicos y bases, que al disolverse en agua o un solvente apropiado originan soluciones que conducen la electricidad en mayor o menor proporción, y se denominan electrólitos, los cuales también presentan propiedades coligativas de descenso de presión de vapor, aumento del punto de ebullición, descenso del punto de congelación y presión osmótica, pero no obedecen las relaciones simples deducidas para los no electrólitos. Los efectos coligativos observados son siempre *mayores* que los que cabría esperar de la concentración correspondiente. Podemos establecer lo dicho de otra manera, las soluciones de electrólitos se comportan como si el soluto tuviera un peso molecular menor que el correspondiente a la fórmula más simple de la sustancia. El resto del capítulo, se dedica a la discusión de las propiedades coligativas de las soluciones de electrólitos y a una exposición de algunas teorías que se han adelantado para explicar su comportamiento, otros aspectos del cual se elaborarán en los capítulos siguientes.

PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LOS ELECTROLITOS

Como se indicó antes, el descenso del punto de congelación, aumento del punto de ebullición, disminución de la presión de vapor, y la presión osmótica de los electrólitos es siempre mayor que la que corresponde a las soluciones no electrolíticas de igual concentración total. Los datos

mostrados en la tabla 9-8 son una muestra típica de la naturaleza de las desviaciones. Esa tabla presenta las relaciones del descenso del punto de congelación observado ΔT_f, con la molalidad, m, a distintas concentraciones para buen número de electrólitos en solución acuosa. De acuerdo con los argumentos expuestos antes, esta relación debe aproximarse para soluciones acuosas diluidas al valor de K_f del agua, esto es 1.86° por mol en 1000 g de solvente. La inspección de la tabla revela, sin embargo, que los valores límite obtenidos en varios electrólitos discrepan considerablemente de 1.86°, siendo mucho mayores. Aun más, el límite que se

TABLA 9–8. Valores de $\Delta T_f/m$ de las soluciones acuosas de los electrólitos

m	HCl	HNO_3	NH_4Cl	$CuSO_4$	H_2SO_4	$CoCl_2$	K_2SO_4	$K_3Fe(CN)_6$
0.0005	—	—	—	—	—	—	—	7.3
0.0010	3.690	—	—	—	—	—	5.280	7.10
0.0020	3.669	—	—	—	—	5.35	—	6.87
0.0025	—	—	—	3.003	5.052	—	5.258	—
0.0050	3.635	3.67	3.617	2.871	4.814	5.208	5.150	6.53
0.0100	3.601	3.64	3.582	2.703	4.584	5.107	5.010	6.26
0.0500	3.532	3.55	3.489	2.266	4.112	4.918	4.559	5.60
0.1000	3.523	3.51	3.442	2.08	3.940	4.882	4.319	5.30
0.2000	3.54	3.47	3.392	1.91	3.790	4.946	4.044	5.0
0.4000	—	3.46	—	—	3.68	5.170	3.79	—
1.0000	3.94	3.58	3.33	1.72	4.04	6.31	—	—
2.0000	4.43	3.79	3.34	—	5.07	8.51	—	—
4.0000	5.65	4.16	3.35	—	7.05	—	—	—

obtiene no es siempre el mismo sino que varía desde aproximadamente $2 \times 1.86 = 3.72°$ para sustancias como el ácido clorhídrico y cloruro de amonio, a $3 \times 1.86 = 5.58°$ en el caso del cloruro de cobalto y $4 \times 1.86 = 7.44°$ para el ferricianuro de potasio.

Para representar las propiedades coligativas de los electrólitos por medio de relaciones obtenidas con los no electrólitos, Van't Hoff sugirió el uso de un factor i, que se define como *la razón del efecto coligativo producido por una concentración* m *de electrólito dividida por el efecto observado para la misma concentración de un no electrólito.* Al utilizar esta definición de i para la depresión del punto de congelación de las soluciones no electrolíticas, se deduce que

$$i = \frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)_0} \qquad \textbf{(35)}$$

donde ΔT_f es el descenso del punto de congelación del electrólito y $(\Delta T_f)_0$ el correspondiente a un no electrólito de la misma concentración. Como, de

acuerdo con la ecuación (22) $(\Delta T_f)_0 = K_f m$, entonces:

$$\Delta T_f = iK_f m \tag{36}$$

Los valores de i deben calcularse de los datos experimentales para cada electrólito a varias concentraciones. Se ha encontrado, sin embargo, que una vez que se conoce i para una concentración particular de un electrólito en una de sus propiedades coligativas, ese mismo valor con una pequeña corrección por temperatura, es esencialmente válido para otras propiedades a igual concentración. En consecuencia escribiremos:

$$i = \frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)_0} = \frac{\Delta T_b}{(\Delta T_b)_0} = \frac{\Delta P}{(\Delta P)_0} = \frac{\Pi}{(\Pi)_0} \tag{37}$$

donde las cantidades sin subíndices se refieren al electrólito y las que los poseen son no electrólitos de la misma concentración. Al sustituir las ecuaciones (2), (13) y (33) en la (37), las expresiones del descenso de presión de vapor, aumento del punto de ebullición, y presión osmótica de las soluciones de los electrólitos son:

$$\Delta P = i(\Delta P)_0 = iP^0N_2 \tag{38}$$

$$\Delta T_b = i(\Delta T_b)_0 = iK_b m \tag{39}$$

$$\Pi = i(\Pi)_0 = \frac{in_2RT}{V} \tag{40}$$

Estas ecuaciones son aplicables únicamente a soluciones diluidas.

La tabla 9-9 señala los valores de i calculados a partir de la tabla 9-8 mediante la ecuación (36). La lectura cuidadosa de esta tabla revela que en soluciones diluidas i incrementa cuando disminuye la molalidad, y se aproxima a un límite de dos en electrólitos como el ácido clorhídrico,

TABLA 9-9. Factores i, de Van't Hoff de diversos electrólitos

m	HCl	HNO_3	NH_4Cl	$CuSO_4$	H_2SO_4	$CoCl_2$	K_2SO_4	$K_3Fe(CN)_6$
0.0005	—	—	—	—	—	—	—	3.92
0.0010	1.98	—	—	—	—	—	2.84	3.82
0.0020	1.97	—	—	—	—	2.88	—	3.70
0.0025	—	—	—	1.61	2.72	—	2.83	—
0.0050	1.95	1.97	1.95	1.54	2.59	2.80	2.77	3.51
0.0100	1.94	1.96	1.92	1.45	2.46	2.75	2.70	3.31
0.0500	1.90	1.91	1.88	1.22	2.21	2.64	2.45	3.01
0.1000	1.89	1.89	1.85	1.12	2.12	2.62	2.32	2.85
0.2000	1.90	1.87	1.82	1.03	2.04	2.66	2.17	2.69
0.4000	—	1.86	—	—	1.98	2.78	2.04	—
1.0000	2.12	1.92	1.79	0.93	2.17	3.40	—	—
2.0000	2.38	2.04	1.80	—	2.73	4.58	—	—
4.0000	3.04	2.24	1.80	—	3.79	—	—	—

nítrico, cloruro de amonio y sulfato de cobre, un límite de tres para electrólitos del tipo del ácido sulfúrico, cloruro de cobalto, y sulfato de potasio, y finalmente un límite de cuatro para el ferricianuro de potasio. En soluciones más concentradas, por otra parte, i pasa por un mínimo y entonces se incrementa, con frecuencia hasta un valor que excede los límites establecidos en soluciones diluidas.

LA TEORIA DE ARRHENIUS DE LA DISOCIACION ELECTROLITICA

Las propiedades coligativas de los electrólitos y el hecho que sus soluciones conducen la electricidad, condujeron a que Svante Arrhenius propusiera en 1887 su célebre teoría de *la disociación electrolítica,* cuyos puntos esenciales son familiares ya al estudiante. Arrhenius postuló, que los electrólitos en solución se disocian en partículas cargadas eléctricamente, llamadas iones, de manera que la carga total de los iones positivos es igual a la carga total de iones negativos. El resultado final es, por lo tanto, que la solución en conjunto resulta neutra a pesar de la presencia de partículas cargadas eléctricamente. La presencia de estos iones es responsable de la conductividad eléctrica de las soluciones.

Arrhenius señaló además, que un electrólito en solución no se encuentra forzosamente disociado en su totalidad; en su lugar, lo hace parcialmente encontrándose en equilibrio con moléculas no disociadas de sustancia. Por tanto, puede anticiparse teniendo en cuenta las leyes del equilibrio químico, que la proporción de la disociación varía con la concentración, siendo mayor cuando ésta disminuye. En vista de lo cual, cabe esperar una disociación total en soluciones diluidas a infinito. En las demás ocasiones, sin embargo, el electrólito se halla disociado parcialmente en un grado que depende de la naturaleza de la sustancia y su concentración.

Esta idea de la disociación parcial la usó Arrhenius para explicar el comportamiento coligativo de las sustancias electrolíticas. Las propiedades coligativas de una solución diluida, dependen del número de partículas, sin que importe su especie, presentes en cierta cantidad de solvente. Cuando una sustancia se disocia en sus iones, incrementa el número de partículas de la solución. Si suponemos ahora, que cada ion actúa con respecto a las propiedades coligativas de igual manera que una molécula no ionizada, el aumento en el número total de partículas en solución debe originar un incremento en los efectos coligativos. Así como la depresión del punto de congelación molal de un no electrólito en agua es 1.86°C, cabe esperar que un electrólito que se disocie totalmente produciendo dos iones por cada molécula, producirá un descenso del punto de congelación dos veces mayor, es decir, 3.72°C. Análogamente, si el electrólito produce tres iones, la depresión del punto de congelación molal será 5.58°C. etc.

Estos descensos corresponderán a un grado total de disociación en los diferentes tipos de electrólitos, cuando las soluciones son extremadamente diluidas y la tabla 9-8 nos muestra que así sucede en realidad.

De acuerdo con esta teoría, cualquier valor observado en los descensos de los puntos de congelación molales mayores que 1.86°C y menores que los que podría alcanzarse con la disociación total, corresponden a una ionización parcial del electrólito. Si el caso es éste, es posible calcular el grado de ionización a partir de los datos coligativos observados o de los valores de i calculados a partir de ellos. Consideremos un electrólito A_xB_y que se disocia en x iones de A, cada uno con una carga z_+, e y de B, con z_-, según la ecuación

$$A_xB_y = xA^{z+} + yB^{z-} \tag{41}$$

Si la molalidad original del electrólito es m, y el grado de disociación α, entonces el número de moles de A_xB_y que disocia es $m\alpha$, y el número de moles que permanece no ionizado en $m - m\alpha = m\,(1 - \alpha)$. Pero por cada mol de A_xB_y que disocia, se obtienen x moles de iones positivos e y negativos. En consecuencia, cuando se disocian $m\alpha$, se obtendrán $x(m\alpha)$ moles de A^{z+} y $y(m\alpha)$ de B^{z-}. Entonces, el número total de moles, m_t, de las sustancias de todos los tipos presentes en solución, es

$$\begin{aligned} m_t &= m(1 - \alpha) + x(m\alpha) + y(m\alpha) \\ &= m[1 + \alpha(x + y - 1)] \end{aligned} \tag{42}$$

Si designamos por ν *al número total de iones producidos por una molécula de electrólito,* $\nu = x + y$, y la ecuación (42) nos da:

$$m_t = m[1 + \alpha(\nu - 1)] \tag{43}$$

Ahora para una molalidad total m_t la depresión del punto de congelación, estará expresada por $\Delta T_f = K_f m_t$, y de aquí, que en función de la ecuación (43)

$$\Delta T_f = K_f m[1 + \alpha(\nu - 1)] \tag{44}$$

Despejando el valor de α, resulta

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{(\Delta T_f/K_f m - 1)}{(\nu - 1)} \\ &= \frac{\Delta T_f - K_f m}{(\nu - 1)(K_f m)} \end{aligned} \tag{45}$$

Una relación más general de α se deduce al comparar la ecuación (44) con la (36). Como $\Delta T_f = i\ K_f m$, el valor de i está dado por

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1) \tag{46}$$

y por lo tanto

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1} \tag{47}$$

La ecuación (47) es aplicable a cualquier propiedad coligativa y puede obtenerse por consideraciones del aumento del punto de ebullición, descenso de la presión de vapor, o de la presión osmótica. Proporciona el grado de disociación de un electrólito, si conocemos i y el tipo de electrólito en cuestión.

CLASIFICACION DE LOS ELECTROLITOS

Los cálculos del grado de disociación de diversos electrólitos en solución acuosa muestran que prácticamente todas las sales se encuentran muy disociadas en iones. Lo mismo es cierto con los ácidos y bases. Como cabe esperar de su elevado grado de disociación, las soluciones acuosas de estas sustancias son buenas conductoras de la electricidad, pero por otra parte, hay muchas sustancias también, cuyas soluciones acuosas exhiben relativamente poca conductividad, y cuya conducta coligativa indica que están solo ligeramente disociadas, aún en concentraciones bastante bajas. Entre ellas se incluye un gran número de ácidos orgánicos como el acético, propiónico, y benzoico; ácidos inorgánicos como el carbónico, hidrosulfúrico, hidrociánico, orto-arsénico, bórico, y ácido hipocloroso; y bases como el hidróxido de amonio, de cinc, y plomo. Las soluciones de las sustancias que presentan buena conductancia e indican un alto grado de disociación en su solución se denominan *electrólitos fuertes,* y por el contrario las que muestran una conductancia pobre y un grado bajo de disociación, se llaman *electrólitos débiles.*

Pero no todos los electrólitos se clasifican claramente en débiles o fuertes. Hay algunos que en solución acuosa, como los ácidos *o*-clorobenzoico, *o*-nitrobenzoico, 3,5-dinitrobenzoico, y cianoacético, tienen una conducta tal que se clasifica en un grupo intermedio. Su número no es grande, y, de ahí que no se estudien con más detenimiento.

Con frecuencia, es conveniente subdividir los electrólitos fuertes, de acuerdo con la carga de los iones que producen. Así un electrólito que origina dos iones con una sola carga, se le conoce como un electrólito del tipo 1-1, aquél que produce iones positivos univalentes y negativos divalentes, como el sulfato de potasio o el ácido sulfúrico, se llama electrólito del tipo 1-2, mientras que si ocasiona iones positivos divalentes y univalentes negativos, como el cloruro de bario o el nitrato de magnesio, se denomina electrólito del tipo 2-1. Análogamente el sulfato de cobre es un electrólito del tipo 2-2, mientras que el ferricianuro de potasio es un

electrólito del tipo 1-3. En este método de clasificación de electrólitos fuertes, se designa primero la carga de los iones positivos y a continuación la de los negativos.

CRITICA DE LA TEORIA DE ARRHENIUS

Las aplicaciones de la teoría de Arrhenius al comportamiento de coligación, conductancia eléctrica, y equilibrio iónico de los electrólitos débiles muestran que la teoría es satisfactoria en dichos casos. Sin embargo cuando se trata de aplicarla a los electrólitos fuertes, se encuentran tantas anomalías e inconsistencias que surgen serias dudas de la validez de alguno de los postulados de Arrhenius en relación a la naturaleza de los electrólitos fuertes.

El grado de disociación de un electrólito se determina no sólo por sus propiedades coligativas, sino también por conductimetría como se verá en el capítulo 11. Por ambos procedimientos, los valores de α obtenidos concuerdan muy bien en el caso de los electrólitos débiles, pero no sucede lo mismo con los fuertes cuya concordancia no es la que cabría esperar por la exactitud de las mediciones. De nuevo, la aplicación de las leyes de equilibrio a la disociación parcial postulada para las soluciones de electrólitos por Arrhenius, nos muestra que éstas son obedecidas muy bien por los electrólitos débiles pero de ninguna manera por los fuertes.

Otro factor que se pronuncia contra la simple teoría de disociación al aplicarla a los electrólitos fuertes, es el hecho que Arrhenius consideraba que las soluciones iónicas tenían un comportamiento ideal, equivalente al de soluciones que tuvieran el mismo número de moléculas neutras, pero tal suposición es difícil de mantener. Mientras las fuerzas entre las moléculas neutras en soluciones bastante débiles, son relativamente pequeñas, las atracciones electrostáticas entre las partículas cargadas eléctricamente pueden ejercer un efecto importante en el movimiento y distribución de los iones. Por lo tanto es bien dudoso que tales soluciones se comporten en forma ideal, y tampoco cabe esperar que los iones actúen como las moléculas neutras e ideales. El efecto producido por interacciones iónicas pueden resultar muy pequeños en las soluciones de electrólitos débiles, donde el número de iones no es muy grande, y en consecuencia su comportamiento irá de acuerdo con las predicciones de Arrhenius, pero en los electrólitos fuertes, donde el número de iones es grande, el efecto de las atracciones interiónicas debe ser apreciable, tanto más cuanto mayor es la concentración y la valencia de los iones.

Estas y otras consideraciones, nos llevan a la conclusión que la teoría de Arrhenius, aunque es esencialmente válida con los electrólitos débiles, no representa la situación real de los fuertes. Es opinión general que los

soluciones de electrólitos fuertes se encuentran *totalmente ionizados* incluso en concentraciones moderadas, y que los valores de α calculados dan simplemente una indicación de las fuerzas interiónicas que operan en ellas.

LA TEORIA DE LAS ATRACCIONES INTERIONICAS DE DEBYE-HÜCKEL

En 1923 P. Debye y E. Hückel[1] publicaron una teoría de la atracción interiónica en soluciones diluidas de electrólitos, que ocupa un puesto importante en todas las consideraciones que comprenden a éstos, así como su conducta cinética y termodinámica.[2] Ahora, nuestra atención se concentra en la presentación de los detalles cualitativos de más relieve, de la teoría, sin intentar su formulación matemática. Lo mismo que Arrhenius, Debye y Hückel establecen que los electrólitos fuertes existen en solución como iones de los tipos mencionados pero, creen ellos que los electrólitos fuertes al menos en soluciones diluidas se hallan totalmente ionizados y que los efectos observados se deben a una distribución desigual de los iones como resultado de una atracción. Debye y Hückel mostraron que a causa de estas atracciones electrostáticas cada ion positivo de la solución debe estar rodeado con un promedio mayor de iones negativos que de iones positivos; e inversamente debe suceder a cada ion negativo. En otras palabras, cada ion de la solución se rodea por *una atmósfera iónica cuya carga neta es opuesta a la del ion central.* Además demostraron, que las propiedades de los electrólitos están determinadas por la interacción del ion central y su atmósfera. Como la naturaleza de ésta depende de la valencia de los iones, su concentración, la temperatura, y la constante dieléctrica del medio, se deduce que éstos son también los factores que controlan las propiedades termodinámicas de los electrólitos.

A una temperatura y solvente dados la constante dieléctrica tiene un valor fijo, y de ahí que las propiedades de los electrólitos deben depender sólo de las cargas iónicas y su concentración y de ninguna manera de la naturaleza específica de cada electrólito. Estas conclusiones son estrictamente válidas para soluciones muy diluídas. Las limitaciones surgen del hecho de que Debye y Hückel se vieron obligados a efectuar simplificaciones matemáticas que en definitiva reducen la aplicabilidad de sus ecuaciones a tales soluciones.

En la teoría de Debye y Hückel el efecto de la concentración de los iones se introduce por medio de una cantidad conocida por *fortaleza*

[1] Debye y Hückel, *Physikalische Zeitschrift,* **24,** 185, (1923).

[2] Aunque esta teoría se discutirá brevemente aquí y en otras partes del texto, no se hará una exposición rigurosa de la misma, porque no corresponde hacer tal cosa en un texto elemental. El estudiante que lo desee puede completar detalles en las referencias mencionadas al final del capítulo.

iónica de la solución, que constituye una medida del medio eléctrico en solución y juega en esta teoría un papel análogo al de concentración en la de Arrhenius. Se define así

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + C_3 z_3^2 + \cdots)$$
$$= \frac{1}{2}\Sigma C_i z_i^2 \quad (48)$$

donde μ es la fortaleza iónica de la solución, C_1, C_2, C_3, ... son las concentraciones de los diversos iones en gramos por litro, mientras que z_1, z_2, z_3, ... son las valencias iónicas respectivas. La fortaleza iónica de una solución es igual a la molaridad sólo en el caso de electrólitos 1-1. En todos los casos restantes no son iguales las dos. Podemos ilustrar lo anterior, con los cálculos de la fortaleza iónica de las soluciones C molares de cloruro de potasio, cloruro de bario, y sufato de lantano. En el cloruro de potasio, $C_+ = C_- = C$, $z_+ = z_- = 1$, y, por lo tanto

$$\mu_{KCl} = \frac{1}{2}[C(1)^2 + C(1)^2]$$
$$= \frac{2\,C}{2} = C$$

En el caso del cloruro de bario, $C_+ = C$, $C_- = 2C$, $z_+ = 2$, $z_- = 1$. De aquí:

$$\mu_{BaCl_2} = \frac{1}{2}[C(2)^2 + 2\,C(1)^2]$$
$$= \frac{6\,C}{2} = 3\,C$$

Finalmente, para el sulfato de lantano, $C_+ = 2\,C$, $C_- = 3\,C$, $z_+ = 3$, $z_- = 2$, y por lo tanto

$$\mu = \frac{1}{2}[2\,C(3)^2 + 3\,C(2)^2]$$
$$= \frac{30\,C}{2} = 15\,C$$

Estos ejemplos enseñan que la fortaleza iónica de una solución está determinada no sólo por la concentración estequiométrica del electrólito sino también por las valencias de los iones. Debe recalcarse, que en los cálculos de la fortaleza iónica de una solución la sumatoria de la ecuación (48) incluye todas las especies iónicas presentes, sin distinción de origen. Así la fortaleza iónica de una solución que contiene cloruro de potasio con con-

centración $C = 0.10$, en presencia de cloruro de bario a otra $C = 0.01$ es igual que

$$\mu = \frac{1}{2}[0.1(1)^2 + 0.1(1)^2 + 0.01(2)^2 + 2(0.01)(1)^2]$$
$$= 0.13$$

En este libro se hacen diversas indicaciones en distintas etapas acerca de la validez de la teoría de Debye y Hückel para explicar la conducta de las soluciones diluidas de los electrólitos fuertes, por ahora es suficiente señalar que esta teoría explica los valores de i observados en las soluciones diluidas de aquéllos, ya que predice que a 0°C están dados por la relación

$$i = \nu(1 - 0.375\, z_+z_- \sqrt{\mu}) \qquad \textbf{(49)}$$

donde ν es el número de iones producido por una molécula dada de electrólito. La tabla 9-10 nos muestra la exactitud de las predicciones comparadas con los valores observados. La concordancia es excelente en soluciones muy diluidas, pero más allá de $m = 0.01$ las desviaciones son, pronto, significativas. Estas desviaciones son menores en el caso del HCl 1-1, y más acentuadas con el electrólito del tipo 2-2 de sulfato de cobre, vale decir que son función de la magnitud del producto z_+z_-.

TABLA 9–10. Comparación de los valores calculados y observados de los factores de Van't Hoff a 0°C

	HCl		K_2SO_4		$CuSO_4$	
m	$i_{obs.}$	$i_{calc.}$	$i_{obs.}$	$i_{calc.}$	$i_{obs.}$	$i_{calc.}$
0.0010	1.98	1.98	2.84	2.88	—	—
0.0025	—	—	2.83	2.81	1.61	1.70
0.0050	1.95	1.95	2.77	2.73	1.54	1.58
0.0100	1.94	1.92	2.70	2.65	1.45	1.40
0.0500	1.90	1.83	2.45	2.13	1.22	0.66
0.1000	1.89	1.63	2.32	1.77	1.12	0.10

En resumen, el estado actual del problema es el siguiente: La teoría de Arrhenius es adecuada para explicar el comportamiento de los electrólitos débiles cuando se modifica ligeramente, pero no es satisfactoria con los fuertes donde las atracciones interiónicas son el factor dominante. Desde el punto de vista teórico y cuantitativo la teoría de Debye-Hückel proporciona la explicación de las propiedades termodinámicas de las soluciones muy y, moderadamente diluidas, pero no se ha ampliado aún a las concentradas.

En este caso, es probable que la teoría resulte demasiado simple, pues a fin de entender las propiedades de las soluciones concentradas es preciso

considerar no sólo las atracciones interiónicas, sino también las interacciones entre los iones que originan asociaciones, acciones con el solvente y modificaciones de éste como consecuencia de las partículas cargadas presentes. Aunque la importancia de los factores es apreciable, y alguno de ellos se ha investigado teórica y experimentalmente, no se ha hecho aún un análisis completo de los problemas complejos involucrados.

REFERENCIAS

Véase las referencias del final del capítulo 3 y también:

1. H. Falkenhagen, *Electrolytes,* Oxford University Press, Nueva York, 1934.
2. Harned y Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions,* Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1950.
3. G. Scatchard, *Chem. Rev.*, **13**, 7 (1933)
4. Shedlovsky, Brown y MacInnes, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **66**, 237(1934)
5. A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1959, Vol. I, capítulos 7, 8, 9, 11 y 15.

PROBLEMAS

1. Una solución contiene 5 g de urea ($M_2 = 60.05$) por 100 g de agua. ¿Cuál será la presión de vapor de esta solución a 25°C? La presión de vapor del agua a esta temperatura es 23.756 mm. *Respuesta:* 23.40 mm.

2. A 25°C, 10.50 litros de N_2 puro, medidos a 760 mm de Hg, pasan por una solución acuosa de un soluto no volátil, y la solución pierde 0.2455 g en peso. Si la presión total sobre la solución es también 760 mm, ¿cuál es la presión de vapor de la solución y la fracción molar del soluto?

3. A 50°C la presión de vapor del agua pura y del alcohol etílico son 92.5 mm y 219.9 mm Hg respectivamente. Si se disuelven 6 g de un soluto no volátil, cuyo peso molecular es 120 en 150 g de cada uno de aquellos solventes. ¿Cuál será la disminución de presión de vapor en los dos solventes?

4. Una solución compuesta de 10 g de soluto orgánico no volátil en 100 g de éter dietílico tiene una presión de vapor de 426.0 mm a 20°C. Si la presión de vapor del éter puro es de 442.2 mm a la misma temperatura. ¿Cuál es el peso molecular del soluto?

5. Derivar la ecuación (12) de este capítulo comenzando con la condición de energía libre para el equilibrio entre el vapor y solución en el punto de ebullición normal. Suponer que el vapor y la solución son ideales.

6. Si 30 g de difenilo se disuelven en 250 g de benceno. ¿Cuál será el punto de ebullición resultante bajo la presión atmosférica? *Respuesta:* 82.1°C.

7. Una solución contiene 5.00 g de un soluto orgánico por 25.00 g de CCl_4 y hierve a 81.5°C a la presión atmosférica. ¿Cuál es el peso molecular del soluto?

8. Con los datos de la tabla 9-2 calcular el calor molar de vaporización del alcohol etílico. *Respuesta:* 9420 cal/mol.

9. Cierta cantidad de soluto no volátil disuelto en cloroformo da una elevación del punto de ebullición de 3.00°C a 760 mm de presión. Si suponemos que la so-

lución es ideal, calcular la fracción molar de soluto en la solución mediante las ecuaciones (9), (10) y (13). ¿Qué resultado se aproxima más al valor correcto?

10. Al derivar la ecuación (9) se supone que ΔH_v es una constante. Supongamos sin embargo que ΔH_v en calorías/mol no es constante, sino que varía según la ecuación

$$\Delta H_v = A + BT + CT^2 + DT^3$$

donde A, B, C y D son constantes, comenzando con la ecuación de Clasius-Clapeyron, y sin hacer otra suposición que la ley de Raoult es válida, derivar una relación entre $\ln(1 - N_2)$, T, y T_0.

11. Para el agua, las constantes de la ecuación del calor de vaporización dadas en el problema 10 son: $A = 13{,}425$, $B = -9.81$, $C = 7.5 \times 10^{-5}$, y $D = 4.46 \times 10^{-7}$. Utilizando estas constantes y la ecuación obtenida en el problema 10, calcular la fracción molar del soluto en solución cuando la elevación del punto de ebullición es 0.50°C. Comparar el resultado con aquéllos dados por las ecuaciones (9), (10) y (13).

12. Derivar la ecuación (22) de este capítulo comenzando con la condición de la energía libre para el equilibrio entre el solvente sólido puro y la solución. Suponer que la solución es ideal.

13. ¿Qué peso de glicerina debe agregarse a 1,000 g de agua a fin de hacer descender su punto de congelación 10°C? *Respuesta:* 495 g.

14. Una solución acuosa contiene 5% en peso de urea y 10% de glucosa. ¿Cuál en su punto de congelación?

15. Comparar los pesos de metanol y glicerina que se precisan para hacer descender el punto de congelación de 1,000 g de agua 1°C.

16. Con los datos de la tabla 9-4, calcular el calor de fusión por mol de fenol.

17. Una muestra de CH_3COOH congela a 16.4°C. Si suponemos que no se forma una solución sólida. ¿Cuál es la concentración de impurezas de la muestra?

18. Una mezcla que contiene 0.550 g de alcanfor y 0.045 de soluto orgánico congela a 157.0°C. El soluto tiene 93.46% de C y 6.54% en peso de H. ¿Cuál es la fórmula de éste? *Respuesta:* $C_{12}H_{10}$.

19. Cuando se han disuelto 0.5550 g de un soluto de peso molecular 110.1 en 100 g de solvente cuyo peso molecular es 94.10 y su punto de congelación 45.0°C, hay una depresión del punto de solidificación de 0.382°C. De nuevo, cuando 0.4372 g de soluto de peso molecular desconocido se disuelven en 96.50 g del mismo solvente, el descenso del punto de congelación es 0.467°C. De estos datos hallar: (a) el peso molecular del soluto problema; (b) la constante crioscópica del solvente, y (c) el calor de fusión de este último por mol.

20. En la derivación de la ecuación (20) se supone que ΔH_v y ΔH_S son constantes. Supongamos, sin embargo, que ambos dependen de la temperatura, y están dados por las relaciones

$$\Delta H_v = A + BT + CT^2 + DT^3$$
$$\Delta H_S = a + bT + cT^2 + dT^3$$

donde A, B, C, D, a, b, c, y d son constantes. Partiendo de la ecuación de Clausius-Clapeyron, derivar la relación entre $\ln(1 - N_2)$, T, y T_0. Hacer únicamente la suposición que es válida la ley de Raoult

21. Para el agua, las constantes A, B, C y D se dan en el problema 11, y $a = 11{,}260$, $b = 7.66$, $c = -15.6 \times 10^{-3}$ y $d = 4.46 \times 10^{-7}$. Utilizando estas constantes y la ecuación derivada en el problema 20, calcular la fracción molar del soluto en solución cuando la disminución del punto de congelación es 1,000°C. Compárese el resultado con los dados por las ecuaciones (20), (21) y (22).

22. Derivar la ecuación (26) en el supuesto de que tanto las soluciones sólidas como las líquidas se comportan idealmente.

23. Una solución acuosa contiene 20 g de glucosa por litro. Suponiendo que la solución es ideal, calcular la presión osmótica a 25°C *Respuesta:* 2.72 atm.

24. La presión osmótica de una solución acuosa que contiene 45.0 g de sacarosa por litro de solución es 2.97 atm a 0°C. Hallar el valor de la constante del gas y comparar el resultado con el valor aceptado.

25. Una solución de 1.00 g de antipirina ($C_{11}H_{12}N_2O$) en 100 cc de solución acuosa dio una presión osmótica de 1.18 atm a 0°C. Calcular el peso molecular del compuesto y comparar el resultado con el que cabe esperar de la fórmula dada.

26. Una solución acuosa solidifica a — 1.50°C. Calcular (a) el punto normal de ebullición, (b) la presión de vapor a 25°C y (c) la presión osmótica a 25°C de la solución dada.

27. La presión osmótica promedio de la sangre es 7.7 atm. a 40°C. (a) ¿Cuál es la concentración total de solutos en la sangre? (b) Suponiendo que la concentración es igual a la molalidad, hallar el punto de congelación de la sangre.

28. La presión de vapor en una solución acuosa a 25°C es 23.45 mm. Usando la ecuación (30), calcular su presión osmótica dado que la presión de vapor del H_2O pura es 23.756 mm a 25°C.

29. Una solución acuosa 0.2 molal de KCl solidifica a —0.680°C. Calcular i y la presión osmótica a 0°C. Supóngase que el volumen es el del agua pura.
Respuesta: $i = 1.83$; $\Pi = 8.2$ atm.

30. Una solución acuosa 0.4 molal de K_2SO_4 solidifica a — 1.52°C. Suponiendo que i es constante con la temperatura, calcular la presión de vapor a 25°C y el punto normal de ebullición de la solución.

31. Una solución de HCl, de una concentración de 0.72% en peso, solidifica a —0.706°C. Calcular la molalidad aparente y el peso molecular aparente del HCl.

32. Una solución 0.1 molal de un electrólito débil se ioniza dando dos iones y congela a — 0.208°C. Calcular el grado de disociación. *Respuesta:* 0.118

33. Una solución 0.01 molal de ferricianuro potásico congela a — 0.062°C. ¿Cuál es el porcentaje de disociación aparente? *Respuesta:* 78%

34. Una solución 2.00 molal de HCl congela a —8.86°C. Calcular el porcentaje aparente de disociación y explicar la respuesta.

35. A 25°C una solución 0.1 molal de CH_3COOH está disociado 1.35%. Calcular el punto de congelación y la presión osmótica de la solución. Comparar los resultados con los que cabe esperar bajo condiciones de no disociación.

36. Comparar la fortaleza iónica de las soluciones 0.1 N del HCl, $SrCl_2$, $AlCl_3$, $ZnSO_4$ y $Fe_2(SO_4)_3$.

37. Una solución es 0.5 molar en $MgSO_4$, 0.1 en $AlCl_3$, y 0.2 en $(NH_4)_2SO_4$. ¿Cuál es la fortaleza iónica total? *Respuesta:* 3.2

38. Utilizando la ecuación de Debye-Hückel, calcular los valores de i a 0°C para las soluciones acuosas 0.0005 molares de HCl, $BaCl_2$, H_2SO_4, $CuSO_4$ y $La(NO_3)_3$.

10

REGLA DE LAS FASES

Hasta aquí hemos considerado diversos tipos de equilibrios heterogéneos desde diferentes puntos de vista. Así, por ejemplo, la vaporización, sublimación, fusión, transición de una fase sólida a otra, solubilidad de sólidos, líquidos y gases entre sí, presiones de vapor de las soluciones, reacción química entre sólidos y líquidos o gases, y distribución de solutos entre fases, han sido todos estudiados con métodos adecuados a cada tipo particular de equilibrio. Estos comprendían las ecuaciones de Clapeyron y Clausius-Clapeyron, la de Raoult, Henry, la de las constantes de equilibrio, y la de distribución. Sin embargo, es posible tratar todos los equilibrios heterogéneos desde un punto de vista unificado por medio del principio conocido como *regla de las fases,* con el cual el número de variables a que se encuentra sometido un equilibrio heterogéneo cualquiera, queda definido bajo ciertas condiciones experimentales definidas. Esto no quiere decir que se invalide alguno de los métodos descritos antes para el estudio cuantitativo de tales equilibrios. La regla de las fases fija simplemente el número de variables involucrado, pero las relaciones cuantitativas entre ellas, deben establecerse mediante expresiones complementarias como las que se mencionaron. El significado de esta afirmación, se mostrará más claro tan pronto como tratemos la naturaleza de dicha regla y su forma de utilizarla.

DEFINICIONES

Antes de continuar, es necesario definir y explicar con algún detalle algunos términos que se emplean frecuentemente. Estos son: el equilibrio ver-

dadero, metastable e inestable, el número de componentes, y el grado de libertad de un sistema. El significado de sistema y fase se establecieron en el capítulo 3.

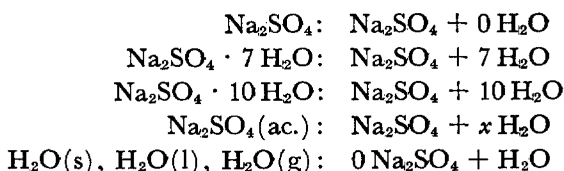
Se alcanza un estado de *equilibrio verdadero,* cuando puede obtenerse en cualquier dirección. Termodinámicamente hablando, aquél se logra cuando el contenido de energía libre del sistema se encuentra en un mínimo, para el conjunto de variables dado. Así sucede, por ejemplo, con el hielo y agua a 1 atm de presión y 0°C. A esa presión la temperatura a que se encuentran en equilibrio las dos fases es la misma tanto si se alcanza por fusión parcial del hielo o por congelación parcial del agua.

Por otra parte, el agua a −5°C se obtiene por enfriamiento cuidadoso del líquido, pero no por fusión del hielo, es decir, que ahora estamos frente a un *equilibrio metastable.* Este se logra sólo en una dirección y se mantiene si el sistema no se somete a una variación repentina, agitación o siembra de una fase sólida. En cuanto se introduce un cristal de hielo, la solidificación procede rápidamente, y la temperatura se eleva a 0°C.

Se dice que existe *estado inestable* cuando la aproximación al equilibrio es tan lento que el sistema *parece* no llevar a cabo cambio alguno con el tiempo. Un ejemplo de esta situación se ofrece en la disolución del cloruro de sodio en las proximidades de la saturación. La insuficiencia del tiempo de observación puede hacer creer que se ha alcanzado el equilibrio, mientras que en realidad el proceso continúa todavía muy lentamente hacia la saturación real. Debe tenerse en cuenta que, aunque un estado de equilibrio metastable representa al menos uno de estabilidad parcial, el inestable no lleva en sí ninguno, sino únicamente un proceso de cambio muy lento.

El *número de componentes* de un sistema es el *menor número* de variables independientes, en función de cuyas fórmulas se pueden escribir ecuaciones que expresan la composición de cada fase presente. La cantidad deseada aquí es el número mínimo y no importa qué constituyente particular se elige para expresar las composiciones de las diversas fases. Lo veremos más claro con los ejemplos siguientes. En el sistema "agua" las fases presentes son: hielo, agua líquida y vapor. La composición de cada fase se puede expresar en términos del constituyente único: agua, y de aquí que éste sea un sistema de un solo componente. La variable podía ser también el hidrógeno o el oxígeno, porque la especificación de uno de éstos fija automáticamente el otro por medio de la fórmula H_2O. Consideraciones análogas enseñan que el número mínimo de constituyentes necesario para describir la composición de todas las fases en el sistema sulfato de sodio-agua, es dos y el sistema es de dos componentes. Las fases que pueden presentarse son Na_2SO_4, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, soluciones de Na_2SO_4 en agua, hielo y vapor de agua. La composición de cada una de ellas en función

de los dos componentes sulfato de sodio y agua queda establecida así



$$
\begin{aligned}
Na_2SO_4 &: \quad Na_2SO_4 + 0\,H_2O \\
Na_2SO_4 \cdot 7\,H_2O &: \quad Na_2SO_4 + 7\,H_2O \\
Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O &: \quad Na_2SO_4 + 10\,H_2O \\
Na_2SO_4(ac.) &: \quad Na_2SO_4 + x\,H_2O \\
H_2O(s),\ H_2O(l),\ H_2O(g) &: \quad 0\,Na_2SO_4 + H_2O
\end{aligned}
$$

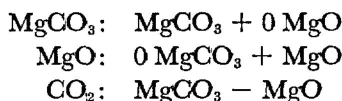
Se observará que la composición de ciertas fases queda establecida en función de sólo uno de estos constituyentes, mientras que otras necesitan un conocimiento de las cantidades presentes de ambos a fin de especificar sin ambigüedad la composición de la fase. Como en este caso dos componentes es el número mínimo con el cual se definen *todas* las fases, el sistema sulfato de sodio y agua es de dos componentes.

El hecho esencial que conviene recordar al decidir el número de componentes de un sistema, es que no importa qué constituyentes particulares fueron elegidos como variables independientes, pero si su número que debe ser mínimo. Si no es así, alguno no será independiente de los restantes. De nuevo, al escribir la composición de una fase en función de los componentes elegidos, se permite usar los coeficientes más, menos y cero, frente a cada componente. Así, en un sistema producido por la disociación del carbonato de magnesio, según la ecuación



$$MgCO_3(s) = MgO(s) + CO_2(g)$$

las composiciones de las diversas fases pueden representarse en función del carbonato y del óxido de magnesio, de la manera siguiente:



$$
\begin{aligned}
MgCO_3 &: \quad MgCO_3 + 0\,MgO \\
MgO &: \quad 0\,MgCO_3 + MgO \\
CO_2 &: \quad MgCO_3 - MgO
\end{aligned}
$$

Finalmente, con el nombre de *grados de libertad* o *variancia* de un sistema queremos significar el *número mínimo* de variables independientes (tales como la presión, temperatura, concentración) que deben especificarse a fin de definir completamente las restantes del sistema. El significado de los grados de libertad de un sistema se colige de los ejemplos siguientes: Para especificar sin ambigüedad la densidad del agua líquida, es necesario establecer la temperatura y presión a que corresponde esta densidad; así, 0.99973 g por milímetro a 10°C y 1 atm de presión. Una afirmación de la densidad a 10°C sin mencionar la presión, no define claramente el estado del agua, porque sobre ésta pueden existir todas las presiones de vapor posibles. En este caso por lo tanto, es necesario especificar dos variables, y esta fase cuando se encuentra presente sola en un

sistema tiene dos grados de libertad, es decir es *bivariante*. Cuando se encuentran en equilibrio el agua líquida y el hielo, la temperatura y las densidades de las fases están determinadas sólo por la presión, y si se conoce ésta quedan definidas las restantes. Por ejemplo, si conocemos que el agua y el hielo están en equilibrio a la presión de una atmósfera, la temperatura puede ser únicamente 0°C y quedan establecidas también las densidades. Análogo razonamiento se aplica a la temperatura como variable independiente. En cada temperatura de equilibrio arbitrariamente elegida (dentro del intervalo de existencia de las dos fases) corresponde sólo una presión determinada, y así, una vez más, el sistema queda definido en función de una sola variable. Bajo estas condiciones, el sistema sólo tiene un grado de libertad, es decir, es *monovariante*.

LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

J. Willard Gibbs en 1876 estableció por vez primera que hay una relación fija entre el número de grados de libertad, de componentes y de fases presentes. Esta relación conocida como *regla de las fases*, es un principio muy general, y su validez no depende de la constitución atómica o molecular en consideración. Hay que abonar en favor de Ostwald, Roozeboom, Van't Hoff y otros por mostrar cómo esta generalización es utilizable en el estudio de los problemas de equilibrio heterogéneo.

Para formular esta regla, consideremos en general a un sistema de C componentes en el que existen P fases presentes. El problema ahora está en determinar el número total de variables del sistema. Este depende de la presión y temperatura. De nuevo, a fin de definir la composición de cada fase es necesario especificar la concentración de los $(C - 1)$ constituyentes puesto que el otro restante, queda determinado por diferencia. Como hay P fases, el número total de variables de concentración será $P(C - 1)$, que junto con la temperatura y presión constituyen un total de $[P(C - 1) + 2]$.

El estudiante recordará del álgebra que cuando existe una ecuación con n variables independientes, es necesario n ecuaciones a fin de encontrar los valores de cada variable. Análogamente, para definir las $[P(C - 1) + 2]$ variables del sistema, debemos disponer de este número de ecuaciones. La siguiente cuestión que se plantea es entonces: ¿Cuántas ecuaciones que comprenden aquellas variables, es posible establecer? Para contestar esta pregunta debemos recurrir a la termodinámica. Esta nos dice que el equilibrio entre las diversas fases de una sistema es posible sólo si la energía libre molal parcial de cada constituyente de una fase, es igual a la del *mismo* constituyente en cada una de las restantes. Como la energía libre molal parcial de un constituyente de una fase es una función de la presión, temperatura, y hay $(C - 1)$ variables de la con-

centración, se sigue inmediatamente que la condición de equilibrio permite escribir *una ecuación* entre las *de cada constituyente distribuido entre dos fases cualesquiera.* Cuando existen P *fases* dispondremos de $(P - 1)$ ecuaciones para cada constituyente, y para C constituyentes habrá $C(P - 1)$ ecuaciones.

Si este número es igual al número de variables, el sistema queda completamente definido. Sin embargo, no es el caso general, y el número de variables excederá al de ecuaciones en F, donde

$$\begin{aligned} F &= \text{Número de variables} - \text{Número de ecuaciones} \\ &= [P(C - 1) + 2] - [C(P - 1)] \\ &= C - P + 2 \end{aligned} \tag{1}$$

La ecuación (1) constituye la celebrada *regla de las fases* de Gibbs. F es el número de grados de libertad del sistema y da el número de variables cuyo valor debe especificarse arbitrariamente antes de que el estado del sistema quede caracterizado sin ambigüedad. Según esta regla, el número de grados de libertad de un sistema está determinado por la diferencia en el número de componentes y el de fases presente, esto es, por $(C - P)$.

Al hacer esta derivación se ha supuesto que cada componente se encuentra en cada una de las fases, de no ser así, y si faltase en una de ellas el número de variables de concentración disminuye en uno, pero a la vez lo hace también el número posible de ecuaciones, de aquí que el valor $(C - P)$, y por lo tanto F permanece sin modificación, tanto si cada constituyente se halla presente o no, en todas las fases. Esto quiere decir que la regla de las fases no presenta restricciones por suposiciones hechas, y que su validez es absolutamente general bajo todas las condiciones de distribución, con tal que exista equilibrio en el sistema.

El valor principal de la ecuación (1) está en la comprobación de los diversos tipos de gráficas para la representación de las condiciones de equilibrio existentes en los sistemas heterogéneos. Antes de proceder a discutir algunos sistemas específicos y la aplicación a ellos de la regla de las fases, es conveniente clasificar todos los sistemas de acuerdo con el número de componentes presente. Existen sistemas de uno, dos, tres, etc., componentes. La ventaja de este tratamiento aparecerá enseguida.

SISTEMAS DE UN SOLO COMPONENTE

La complejidad de los sistemas de un componente depende del número de fases sólidas que existen en el sistema. El caso más simple es aquél en que existe una sola fase sólida presente. Cuando hay más de una, el número de equilibrios posibles se incrementa considerablemente, y de aquí el diagrama de fases, o la gráfica que muestra los diversos equilibrios, se vuelve más complicado. Las posibilidades en tales sistemas y las relaciones

entre sus fases se ven con mayor claridad al tratar varios ejemplos particulares.

El sistema agua. Por encima de $-20°C$ y debajo de 2,000 atm de presión hay sólo una fase en el sistema, esto es, hielo. Esta fase sólida, el agua líquida, y el vapor acuoso constituyen las *tres* posibilidades del sistema. Aquellas pueden estar involucradas en *tres* equilibrios bifásicos que son, líquido-vapor, sólido-vapor y sólido-líquido, y *un* equilibrio trifásico, sólido-líquido-vapor. Al aplicar la regla de las fases al sistema cuando sólo hay una presente, vemos que $F=2$, y por tanto en este caso existen dos grados de libertad. Si se eligen la temperatura y la presión como variables independientes, la regla predice que ambas deben quedar establecidas para definir la condición de la fase. Como son necesarias dos variables independientes para localizar un punto cualquiera en un área, se sigue que cada fase del diagrama $P - T$ ocupa una superficie; y, como son posibles tres únicas en este sistema, se deduce que existen tres áreas en la gráfica, una para cada fase.

Cuando existen dos de éstas en equilibrio la regla predice que $F = 1$. Como una sola variable determina una línea, cabe esperar para el equilibrio bifásico una línea sobre la gráfica $P - T$. Como son posibles tres equilibrios tales, el diagrama se caracterizará por la existencia de tres líneas de separación de las distintas superficies. Finalmente para el equilibrio trifásico $F = 0$, es decir, no se necesita especificar ninguna variable, lo que significa que cuando las tres fases coexisten la temperatura y la presión son fijas, y la posición de este equilibrio en el diagrama se caracteriza por la intersección de las tres líneas en un punto común.

Aunque la regla de las fases hace posible la predicción del diagrama, la posición exacta de todas las líneas y puntos se determinan sólo experimentalmente. Una inspección de los posibles equilibrios en este sistema enseña que los datos necesarios para la construcción de un diagrama $P - T$ son: (a) la curva de presión de vapor del agua (equilibrio líquido-vapor), (b) la curva de sublimación del hielo (equilibrio sólido-vapor), (c) la curva de los puntos de fusión del hielo en función de la presión (equilibrio sólido-líquido), y (d) la posición del punto de equilibrio sólido-líquido-vapor.

Estos datos experimentales del sistema agua, se muestran en la figura 10–1. En este diagrama de fase, la línea OA da la curva de sublimación del hielo, la OB es la de presión de vapor del agua líquida, y OC la línea a lo largo de la cual tienen lugar los equilibrios entre el hielo y el agua líquida a diferentes presiones. O es el *punto triple* del hielo, agua y vapor acuoso en equilibrio. Este es posible sólo a 0.010°C y 4.58 mm de presión. Como lo predice la regla de las fases, en el diagrama hay tres áreas dispuestas como se muestran y cada una de ellas corresponde a una sola fase.

La curva de presión de vapor del agua, línea *OB,* se extiende desde el punto *O* hasta el *B* (crítico), que corresponde a 374°C y 220 atm. Sin embargo, bajo ciertas condiciones es posible sobreenfriar el agua debajo del punto *O* para dar equilibrios metastables líquido-vapor mostrados por la línea de puntos *OD*. El hecho de que *OD* queda encima de *AO* enseña

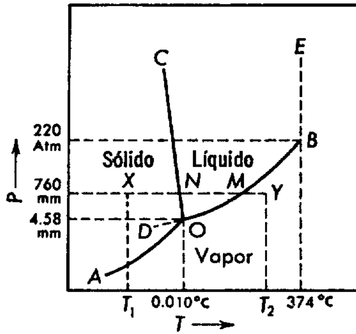


Figura 10–1. El sistema agua a presiones moderadas (esquemático).

que a temperaturas debajo del punto triple, el agua líquida tiene una presión de vapor más alto que la presión de sublimación del hielo. La curva de sublimación de este, *AO* se extiende desde el cero absoluto hasta *O*. Nunca se ha logrado sobrecalentar el hielo más allá de *O*. La línea *CO* corre desde *O* hasta un punto que corresponde a 2,000 atm de presión y −20°C; en este punto el hielo ordinario, tipo I, en equilibrio con el agua efectúa una transformación en otra modificación sólida, tipo III en equilibrio con el líquido. La pendiente de esta línea indica que el punto de fusión del hielo ha *descendido* al aumentar la presión, de acuerdo con el principio de Le Chatelier y el hecho de que el hielo posee un volumen específico mayor que el agua líquida. Las pendientes de las líneas *AO*, *OB* y *OC* están determinadas en cada punto por la ecuación de Clapeyron o una de sus modificaciones aplicables en cada caso. Con las pendientes y esta ecuación es posible evaluar los calores de vaporización a partir de *OB,* los de sublimación desde *AO,* y los de fusión *OC*. Como no existe líquido sobre la temperatura crítica, la línea de trazos *BE* se ha introducido en el diagrama para separar al líquido de las áreas de vapor sobre la temperatura crítica. En consecuencia el área de vapor queda debajo y a la derecha de *AOBE,* la del líquido sobre *OB* entre las líneas *OC* y *BE,* mientras que el área de sólido se extiende a la izquierda de *OC* y sobre *AO*.

La forma en que un diagrama tal como el de la Figura 10-1 puede usarse para seguir los cambios que tienen lugar en el sistema con una variación de las variables se observa bien con el ejemplo siguiente: Supongamos que se desea conocer el comportamiento del sistema al calentar el hielo a una presión de 760 mm y una temperatura T_1 correspondiente al

punto X en el diagrama hasta el punto Y a igual presión pero a una temperatura T_2. Comenzando con hielo en X y calentado lentamente a una presión constante el sistema sigue la línea XN al aumentar la temperatura del hielo. Sin embargo, una vez que se alcanza el punto N el hielo comienza a fundirse y la temperatura permanece constante hasta la fusión total, y

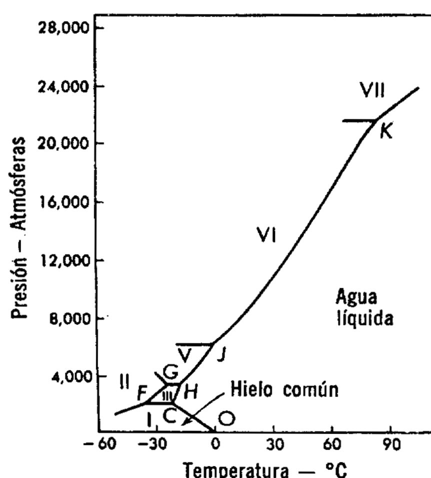


Figura 10–2. El sistema del agua a presiones elevadas.

sólo entonces comienza a elevarse según NM. Entre N y M el único cambio que existe es un incremento de temperatura del líquido, pero en M comienza la vaporización y la temperatura permanece constante de nuevo hasta que todo el líquido se ha convertido en vapor. Cuando se ha efectuado la transformación completa del líquido en vapor, cualquier posterior adición de calor origina simplemente un incremento de la temperatura del vapor según MY hasta alcanzar este último punto. De igual manera es posible con ayuda de la figura 10-1 predecir de algún modo los cambios que tienen lugar en el sistema con una variación de la temperatura, presión o ambas.

A presiones elevadas se han observado una serie de modificaciones además de las comunes.[1] La figura 10-2 presenta el diagrama de fases del sistema bajo estas condiciones. Las figuras 10-1 y 10-2 son partes del mismo diagrama, siendo la última la que corresponde a la porción de presiones elevadas. La manera en que los dos diagramas enlazan puede juzgarse por la línea OC, la misma en ambas gráficas. Resulta de interés observar en la figura 10-2 que a presiones muy elevadas el hielo de formas VI y VII existe a temperaturas mayores de 0°C. De hecho a una presión de 40,000 atm el hielo VII es estable a 190°C.

[1] Tammann, *Zeit. physik. Chem.*, **72**, 609 (1910); Bridgman, *Proc. Am. Acad. Sci.*, **47**, 441 (1912); *J. Chem. Phys.*, **5**, 964 (1937).

El sistema azufre. Este elemento existe en dos modificaciones sólidas, la *rómbica* estable a la temperatura ordinaria, y la *monoclínica* variedad estable a temperaturas más elevadas. Estas dos fases sólidas junto con la líquida y vapor dan la posibilidad de existencia de cuatro fases únicas, que a su vez conducen a los equilibrios siguientes:

Equilibrio bifásico

1. S(r) — S(vapor)
2. S(m) — S(vapor)
3. S(r) — S(líquido)
4. S(m) — S(líquido)
5. S(líquido) — S(vapor)
6. S(r) — S(m)

Equilibrio trifásico

1. S(r) — S(m) — S(líquido)
2. S(r) — S(líquido) — S(vapor)
3. S(m) — S(líquido) — S(vapor)
4. S(r) — S(m) — S(vapor)

Equilibrio tetrafásico

1. S(r) — S(m) — S(líquido) — S(vapor)

Al aplicar la regla de las fases a estos equilibrios, podemos anticipar la existencia de cuatro áreas divariantes monofásicas, seis líneas monovariantes bifásicas, y cuatro puntos de equilibrio invariantes trifásicos. Como el número máximo de fases que se encuentran presentes en equilibrio está dado cuando $F = 0$, se deduce que es $P = 3$ para un sistema de un solo componente. Por lo tanto no puede existir equilibrio tetrafásico en éste ni en ningún otro sistema de un componente.

La figura 10-3 muestra el diagrama de fases esquemático, del sistema. Las cuatro áreas monofásicas se hallan dispuestas como se indica. Las líneas *OP* y *PK* son las curvas de sublimación del azufre rómbico y mono-

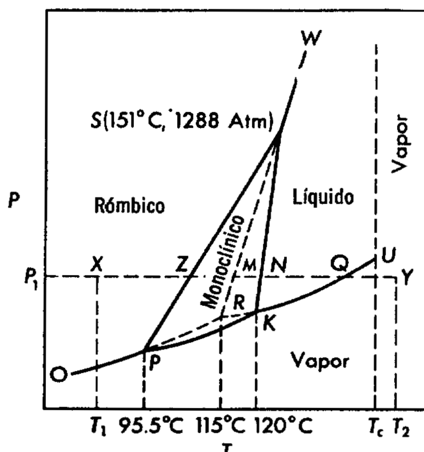


Figura 10–3. El sistema azufre (esquema).

clínico, mientras *KU* es la curva de presión de vapor del azufre líquido. En el punto *P* hay transición de azufre rómbico a azufre monoclínico, y por lo tanto es un punto invariante que corresponde al equilibrio S(r) — S(m) — S(vapor). El azufre monoclínico funde en K, y así este punto corresponde al equilibrio trifásico S(m) — S(líquido) — S(vapor). La línea *PS* enseña la variación del punto de transición con la presión, mientras la *KS* muestra, de igual manera, la variación del punto de fusión del azufre monoclínico con la misma variable. Estas dos líneas intersectan en *S* dando el equilibrio S(r) — S(m) — S(líquido). Finalmente, la línea *SW* nos da el punto de fusión del azufre rómbico. Estos son todos los equilibrios *estables* que tienen lugar. El área del azufre monoclínico está encerrado por las líneas *PS, PK,* y *KS,* y por esa razón no puede existir azufre monoclínico en condición estable fuera de la misma, ni además, lo está el vapor a presiones mayores que las dadas por las curvas *OP, PK* y *KU* debajo de la temperatura del punto crítico *U*. Por encima de esta temperatura no hay líquido posible. De aquí que el área líquida está determinada por la vertical de puntos que pasa por *U* y desde aquí existe vapor a presiones elevadas.

Los equilibrios restantes en este sistema son todos *metastables*. Por un calentamiento rápido es posible sobrecalentar el azufre rómbico a lo largo de *OP*, la línea *PR*, que es la de equilibrio de sobrecalentamiento del S(r) con S(vapor). Análogamente, es posible sobreenfriar el azufre líquido en todo el intervalo *UK* hasta *R*. En este punto la línea de metastabilidad S(r) — S(vapor) intersecta otra metastable también, la S(líquida) — S(vapor) originando el punto invariante metastable S(r) — S(líquido) — S (vapor). La línea *RS* muestra la variación de este punto metastable con la presión y es, por esa razón, la línea de los puntos de fusión del azufre rómbico como una función de la presión. Esta línea es una extensión de la estable *WS* en el intervalo de metastabilidad. Debe quedar bien claro que, cuando tienen lugar varios equilibrios metastables, no aparece el azufre monoclínico; en su lugar, el azufre rómbico se transforma directamente en líquido según *RS*, o en vapor según *PR* sin pasar por la etapa monoclínica.

Otros sistemas de un solo componente. El sistema *dióxido de carbono* es muy parecido al del agua como lo muestra la figura 10-1, excepto que el punto triple tiene lugar a $-56.4°C$ y una presión de unas 5 atm. Además, la pendiente de la línea sólido-líquido es hacia la derecha en lugar de ser hacia la izquierda, como en el diagrama del agua. Como la línea de una atmósfera en este sistema corta sólo la curva de sublimación del sólido, el dióxido de carbono sólido debe cambiar directamente a vapor a esta presión sin pasar por el estado líquido. La licuefacción del sólido se logra sólo bajo presiones de unas 5 atm o mayores.

El fósforo y la benzofenona son otros ejemplos de sistemas de un solo componente. Para mayores detalles ver Findlay, Campbell y Smith.[2]

SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

Cuando en un sistema de dos componentes está presente una sola fase el número de grados de libertad es $F = 2 - 1 + 2 = 3$. Esto significa que debemos especificar tres variables a fin de describir la condición de la fase, la presión, la temperatura y la concentración de uno de los componentes. Para representar gráficamente estas relaciones, sería necesario trazar tres ejes de coordenadas en ángulo recto entre sí, y el diagrama resultante será la figura de un sólido. Como estas gráficas tridimensionales son difíciles de construir y de usar, en la práctica se prefiere bien sea una proyección de dicho diagrama del sólido en un plano, o una sección transversal plana de la figura para un valor constante dado de una de las variables. De esta manera, es posible presentar las diversas relaciones de los sistemas de dos componentes en una gráfica bidimensional, de dos de las tres variables mencionadas.

La discusión de los sistemas de dos componentes se simplifica aún más, al considerar separadamente los diversos tipos posibles de equilibrio. Así, la práctica común es la de estudiar el de líquido-gas, sólido-gas, líquido-líquido y sólido-líquido individualmente y, cuando es necesario, se combinan sus diagramas. Como los tres primeros tipos de equilibrios se han considerado ya en diversas ocasiones, prestaremos atención exclusivamente a una aplicación muy importante de la regla de las fases como es la de los equilibrios sólido-líquido.

Estos son de gran importancia por su conexión con los problemas de cristalización, y se caracterizan generalmente por la ausencia de una fase gaseosa, y por el hecho de que resultan poco afectados por ligeros cambios de presión. Los *sistemas* donde está ausente la fase gaseosa se llaman *condensados*, y será los que trataremos ahora.

Las mediciones en los equilibrios sólido-líquido de los sistemas condensados se llevan a cabo a la presión atmosférica. A causa de su relativa insensibilidad a las pequeñas variaciones de presión, esta última se considerará constante, y entonces resulta

$$F = C - P + 1 \tag{2}$$

En sistemas de dos componentes

$$\begin{aligned} F &= 2 + 1 - P \\ &= 3 - P \end{aligned} \tag{3}$$

donde las únicas variables que permanecen son la temperatura y la concen-

[2] Findlay, Campbell y Smith, *The Phase Rule and Its Applications*, Dover Publications, Nueva York, 1951.

tración de uno de los constituyentes. Los equilibrios sólido-líquido se representan por lo tanto, en los diagramas de temperatura-composición. Para intervalos limitados de concentración cualquier expresión de las concentraciones resulta válido, pero cuando aquél se extiende desde un 100% de un constituyente, a un 100% de otro, es preferible usar como eje de abscisas el porcentaje en peso o molar, como en los diagramas de destilación.

DETERMINACION DE LOS EQUILIBRIOS SOLIDO-LIQUIDO

De los muchos procedimientos experimentales empleados en la determinación de las condiciones de equilibrio entre las fases sólida y líquida las dos más ampliamente utilizadas y de aplicación son el *análisis térmico* y los *métodos de saturación o solubilidad,* los cuales complementados cuando es necesario por una investigación de la naturaleza de las fases sólidas que tienen lugar en un sistema, cubren el estudio de cualquier sistema que se presente.

El *método de análisis térmico* comprende un estudio de las velocidades de enfriamiento, es decir, de las curvas temperatura-tiempo, de las diversas composiciones de un sistema durante la solidificación. De tales curvas es posible deducir la temperatura inicial y final de solidificación de la mezcla, y determinar aquéllas a que tienen lugar las transformaciones y transiciones. Aunque el análisis térmico es aplicable bajo cualquier condición de temperatura, es particularmente adecuado en las investigaciones de equilibrio en aquéllas que se hallan muy por encima o muy por debajo del ambiente.

A fin de ilustrar los pasos experimentales involucrados en este procedimiento, la interpretación de las curvas, y la gráfica del diagrama final, consideremos específicamente el problema de determinar el diagrama de fases condensadas del sistema binario bismuto-cadmio. La primera etapa comprende la preparación de cierto número de mezclas de los dos metales variando en composición desde bismuto puro a cadmio puro.

Estas mezclas pueden espaciarse en intervalos de un 10% y de preferencia deben ser todas de igual peso. Cada una de ellas se coloca en un crisol inerte, es decir, de porcelana o grafito y se funden en un horno eléctrico. A fin de prevenir la oxidación de los metales es aconsejable mantener una atmósfera inerte o reductora sobre ellos, haciendo pasar una corriente de hidrógeno, nitrógeno, o dióxido de carbono a través del horno. Como una precaución adicional se emplean para cubrir la carga un flujo fundido, tal como el bórax, o una capa de grafito en polvo. Después de la fusión y una agitación intensa se introduce un termopar en el fundido y se deja que los contenidos se enfríen lentamente. Se toman lecturas de temperatura y tiempo hasta que la carga del crisol ha solidificado completamente. Finalmente, se grafican las temperaturas así obtenidas contra el tiempo. Si se desea comprobar la composición se remueven y analizan las aleaciones solidificadas.

La figura 10–4 nos muestra una serie de curvas de solidificación, obtenidas en diferentes mezclas de bismuto y cadmio. Su explicación es la siguiente. Cuando un cuerpo se enfría lenta y uniformemente, se obtiene una curva suave de enfriamiento y la temperatura del cuerpo se aproxima a la del ambiente, pero cuando tiene lugar alguna transformación que libera calor durante el enfriamiento, la pendiente de la curva se modifica sustancialmente. La naturaleza de esta variación depende de los grados de libertad del sistema. Una sola fase con $F = 2$ presenta una curva de enfriamiento continua. Cuando aparece una nueva fase, la variancia del sistema se reduce una unidad, y el calor generado por la formación de esta nueva fase origina una discontinuidad en la curva, debido al cambio de pendiente por el enfriamiento de una fase a una inclinación menor, que corresponde al enfriamiento de las dos fases. De nuevo, cuando aparece una tercera, $F = 0$, y la temperatura del sistema permanece constante hasta que desaparece una de las fases. El resultado es una porción plana de la curva. Finalmente, cuando la solidificación es completa, el sistema vuelve a ganar un grado de libertad, y las curvas de enfriamiento vuelven a exhibir una variación continua de la temperatura con el tiempo. A la luz de estos hechos una "rotura" o arresto en la curva de enfriamiento indica la aparición de una segunda fase, ordinariamente la separación de un sólido desde el fundido, mientras que la porción horizontal indica la coexistencia de tres fases. La tercera puede resultar de la separación de dos sólidos desde la sustancia fundida, de la interacción de éste con un sólido para formar otro nuevo, o de la separación de un sólido desde dos fases líquidas. La naturaleza del cambio particular que se produce se alcanza por simple inspección del diagrama final de fases y un análisis de los sólidos del sistema.

Con esta consideración en mente, concluimos desde las curvas de enfriamiento de la figura 10–4 que los arrestos indicados por t_i significan la aparición de una segunda fase en el sistema, mientras que las porciones horizontales resultan de la coexistencia de tres fases. En este sistema las únicas fases sólidas son el bismuto y el cadmio puros, y de aquí que las porciones horizontales son el resultado de la presencia simultánea de aquéllos y de sustancia fundida. Sin embargo, en las curvas (a) y (h) las porciones horizontales son debidas a las dos fases, puesto que éstos son sistemas de un solo componente.

Para construir el diagrama de equilibrio se trazan las distintas curvas de solidificación correspondientes a diversas concentraciones con sus valores iniciales y finales t_i y t_f de solidificación y se llevan a una gráfica de temperatura frente a composición. Se dibujan curvas de pendiente ligera que pasan por las temperaturas t_i y t_f de cada caso, formándose así el diagrama presentado en la figura 10–5. La curva AB indica las temperaturas en las cuales comienza a separarse el bismuto del fundido según las diferentes concentraciones, mientras que BC nos da la misma información para la

separación inicial del cadmio. La línea *DE* indica la temperatura a la cual todas las mezclas se hacen sólidas. Discutiremos más adelante más detalles sobre este tipo de diagramas.

En la figura 10–5 la línea *AB* puede considerarse no sólo como la curva de puntos de enfriamiento inicial del bismuto, sino también como la curva

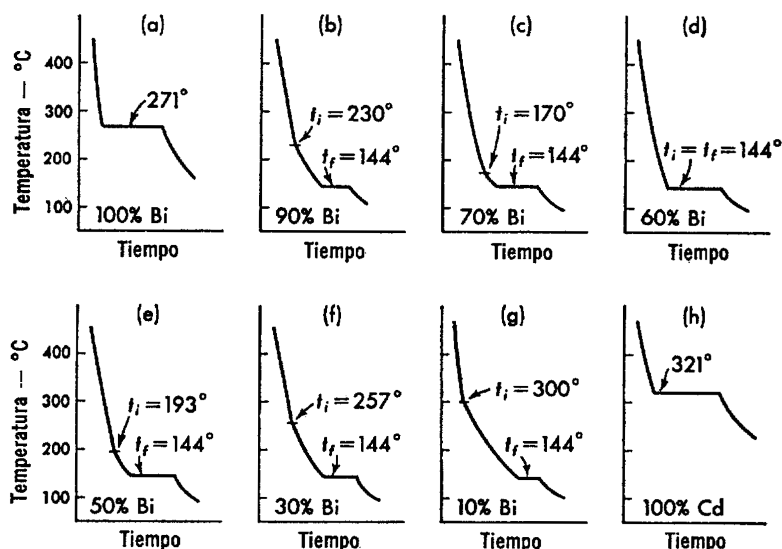


Figura 10–4. Curvas de enfriamiento del sistema cadmio-bismuto.

de *solubilidad* del bismuto en cadmio fundido. Los puntos sobre esta curva representan entonces las solubilidades del bismuto en el cadmio fundido a diversas temperaturas. Análogamente, la curva *BC* nos da las solubilidades a diversas temperaturas del cadmio en bismuto fundido, mientras que en *B* la solución se halla saturada con relación a ambos sólidos.

En el *método de saturación* las solubilidades de una sustancia en otra se determinan a varias temperaturas constantes, gráficándose en función de ellas. Para obtener la composición de una solución de cadmio saturada con bismuto a 200°C, punto *F* en la figura 10–5, debe agregarse un exceso de bismuto en polvo al cadmio fundido, la mezcla se lleva a 200°C y la masa se agita hasta alcanzar el equilibrio. El exceso de bismuto se filtra y se analiza la solución saturada en ambos constituyentes. Si se repite esta operación a diversas temperaturas comprendidas entre 144 y 271°C, se puede trazar la curva *AB*. Por un procedimiento similar, pero usando ahora bismuto fundido y un exceso de cadmio sólido se obtiene la curva *BC* entre 144 y 321°C. Aunque este método se emplea rara vez al estudio de los sistemas metálicos, es el principal medio empleado en los sistemas que contienen agua y solventes parecidos.

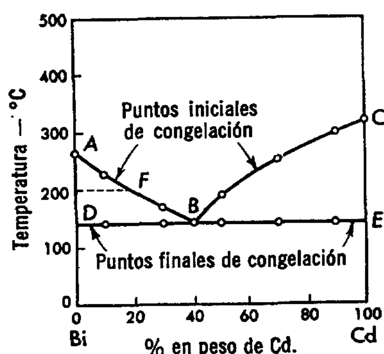


Figura 10–5. Diagrama de fases del sistema bismuto-cadmio.

Fuera de las temperaturas de −50°C a 200°C este método va acompañado de dificultades experimentales y en consecuencia se prefiere el procedimiento de análisis térmico.

DETERMINACION DE LA NATURALEZA DE LAS FASES SOLIDAS

Para una interpretación completa del diagrama de fases es esencial conocer la naturaleza y composición de las fases sólidas que aparecen durante la cristalización y en el sólido final. Estas pueden ser:

1. *Componentes puros,* tales como el bismuto o cadmio en el sistema discutido antes.
2. *Compuestos* formados por la reacción entre los constituyentes puros, por ejemplo, el $MgZn_2$, del sistema Mg–Zn; el $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, en el sistema Na_2SO_4–H_2O, y el $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$, en el sistema $FeCl_3$–H_2O. Tales compuestos tienen composición definida, son estables en un intervalo de temperaturas y concentración, poseen temperatura de fusión o de transición definida, y tienen una estructura cristalina definida.
3. *Soluciones sólidas,* homogéneas cuya composición varía dentro de intervalos de concentración y está determinada por la composición de la solución desde la cual cristalizan. Tal variabilidad de composición establece una diferencia entre la solución sólida y un compuesto.
4. *Mezclas* de sólidos que pueden ser componentes puros, compuestos o soluciones sólidas.

Frecuentemente es posible deducir la naturaleza de las fases sólidas del aspecto del diagrama de las mismas pero otras veces es necesario someter a un escrutinio más cuidadoso los sólidos. Para hacerlo se inspeccionan por microscopía para ver su número y, si es posible, su identidad. Otra posibilidad es el uso de los rayos X. La separación desde una solución y el análisis siguiente también puede emplearse, pero este procedimiento va acompañado

de incertidumbre a causa de la dificultad en lograr un sólido libre de contaminación de una solución saturada. Esta dificultad puede obviarse por el uso de una "telltale" que es una sustancia soluble en solución pero no en la fase sólida. Al adicionar una cantidad definida pequeña de esta sustancia a la solución y determinar su cantidad presente en el sólido húmedo, es posible deducir la cantidad de solución adherida al sólido y, por lo tanto, llegar a la composición de la fase sólida pura.

CLASIFICACION DE LOS EQUILIBRIOS SOLIDO-LIQUIDO DE DOS COMPONENTES

Cada diagrama de fase condensado se puede considerar compuesto de una combinación de cierto número de otros tipos simples y este tipo es el único que tiene lugar en ciertos sistemas: en otros hay una combinación de los mismos, dando un diagrama completo más complejo. En cualquier caso el significado de las relaciones de fase en un sistema es fácil de entender cuando se dispone de los tipos de diagrama elemental.

Los sistemas de dos componentes condensados se clasifican primero según la miscibilidad de las fases líquidas, y éstas a su vez de acuerdo con la naturaleza de las fases sólidas que cristalizan desde la solución. Sobre esta base los tipos elementales son:

Clase A. Los dos componentes son completamente miscibles en el estado líquido.

- Tipo I. Los componentes puros sólo cristalizan desde la solución.
- Tipo II. Los dos constituyentes forman un compuesto sólido estable hasta su punto de fusión.
- Tipo III. Los dos componentes forman un compuesto sólido que se descompone antes de alcanzar su punto de fusión.
- Tipo IV. Los dos constituyentes son completamente miscibles en el estado sólido y por esa razón dan una serie completa de soluciones sólidas.
- Tipo V. Los dos constituyentes son parcialmente miscibles en el estado sólido y forman soluciones sólidas estables.
- Tipo VI. Los dos constituyentes forman soluciones sólidas que son estables únicamente hasta la temperatura de transición.

Clase B. Los dos componentes son parcialmente miscibles en el estado líquido.

- Tipo I. Los componentes puros sólo cristalizan desde la solución.

Clase C. Los dos componentes son inmiscibles en el estado líquido.

- Tipo I. Los componentes puros cristalizan sólo desde la solución.

CLASE A: TIPO I. DIAGRAMA EUTECTICO SIMPLE

Los sistemas condensados de dos componentes que pertenecen a esta clase tienen un diagrama general cuyo aspecto se muestra en la figura 10–6. Se caracterizan por el hecho de que los constituyentes *A* y *B* son completamente miscibles en el estado líquido, y tales soluciones dan sólo fases sólidas puras *A* y *B*. En esta figura los puntos *D* y *E* son los de fusión de *A* y *B* puros respectivamente. La línea *DG* da las concentraciones de las soluciones saturadas con *A* a temperaturas comprendidas entre *D* y *F*, o los puntos de congelación de las soluciones que dan una fase sólida *A*. Análogamente, la línea *EG* da las concentraciones de las soluciones saturadas con el sólido *B* a temperaturas comprendidas entre *E* y *F*. En *G* la solución es saturada en *A* y *B*, esto es, las tres fases se hallan en equilibrio. Se deduce, por lo

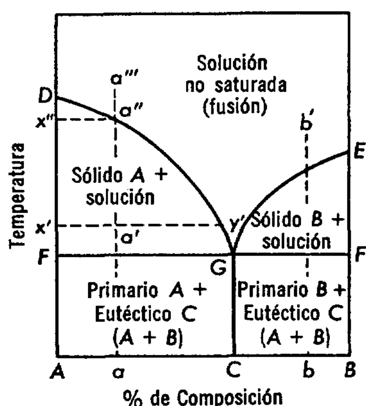


Figura 10–6. Diagrama eutéctico simple.

tanto, que las líneas *DG* y *EG* representan equilibrios bifásicos monovariantes, mientras que *G* es un punto invariante, en el cual la temperatura *F* y la composición *C* de la solución debe permanecer constante en tanto coexistan las tres fases. La temperatura puede hacerse descender debajo de *F* sólo cuando una de las fases ha desaparecido y por enfriamiento ulterior la solución se encuentra saturada. En otras palabras, en *F* la solución *G* debe solidificar completamente, y es por tanto la temperatura mínima en la cual existe una fase líquida en el sistema *A-B*; debajo de ésta, el sistema es completamente sólido. La temperatura *F* es la *eutéctica* y *C* y *G* son la *composición y el punto eutécticos.*

Encima de las líneas *DG* y *GE* se encuentra el área en la cual la solución se halla no saturada o existe el fundido. En ella sólo hay una fase presente y el sistema es divariante. A fin de definir un punto cualquiera en esta área deben especificarse tanto la temperatura como la composición. El significado de las porciones restantes del diagrama puede hacerse más claro

al considerar la conducta por enfriamiento de varias mezclas de *A* y *B*. Tomemos primero una mezcla de composición global *a*, si se calienta hasta el punto a''' se obtiene una solución no saturada. Al enfriar esta solución hasta el punto a'' se obtiene x''. En este punto la solución está saturada con *A*; o en otras palabras, a'' es el punto de congelación de la solución a la temperatura x''. A medida que continúa el enfriamiento sigue separándose *A*, y la composición de la solución saturada cambia según la línea $a''G$. Así, a una temperatura tal como la x' el sólido *A* está en equilibrio con la solución saturada de composición y', y así sucesivamente. Puede verse, por esa razón, que para una composición global que queda en el área *DFG* el sólido *A* está en equilibrio con diversas composiciones de la solución dada por la curva *DG* en cada temperatura. Sin embargo, a la temperatura *F* aparece otra fase sólida, *B*, y el sistema se vuelve invariante. Al extraer calor *A* y *B* cristalizan desde la solución saturada en la relación fija, *C*, y la cristalización continúa hasta que la solución ha solidificado completamente. Una vez que este proceso está completo y no queda sino una *mezcla* sólida de *A* y *B*, el sistema se vuelve monovariante, y el enfriamiento sigue debajo de *F* en el área *FACG* de coexistencia de los dos sólidos *A* y *B*.

La inspección del área sólida *FACG* en el microscopio revelaría que está constituida por cristales relativamente grandes de *A* que han tenido una oportunidad para crecer, desde la temperatura x'', a una menor de *F*, y hay también una *mezcla* íntima de cristales más finos de *A* y *B* que cristalizan en la proporción *C* definida a una temperatura *F*. Los cristales mayores de *A*, se llaman *primarios*, porque son los primeros en aparecer. El área *FACG* debe marcarse por esa razón como conteniendo cristales primarios de *A* en una mezcla de eutéctico íntima de cristales de *A* y *B*.

Análogas consideraciones aplicadas a las composiciones globales que quedan entre *C* y *B*, tal como *b*, por ejemplo, muestran que un área *EFG* del sólido *B* está en equilibrio con las soluciones saturadas a lo largo de *EG*. A la temperatura *F* aparece el sólido *B*, el sistema se hace invariante, y así permanece hasta que la solución solidifica en *G*. Una vez que la solidificación es completa, la mezcla pasa dentro del área *FBCG* donde el constituyente primario *B* y la mezcla eutéctica de composición global *C* se hallan presentes. Finalmente, enfriando una mezcla de composición *C* no obtendremos ningún sólido hasta llegar al punto *G*, en el cual aparecen simultáneamente *A* y *B*, y el sistema solidifica a temperatura constante para producir únicamente la mezcla eutéctica. En este sentido, la composición *C* se comporta como una sustancia pura durante la solidificación. Sin embargo, el resultado no es un solo sólido sino una mezcla de dos.

Una vez que disponemos del diagrama de fases tal como el de la figura 10–6, para un sistema binario, es posible especificar las condiciones bajo las cuales se obtienen las fases sólidas particulares y describir el comportamiento de una mezcla global dada al enfriarse. Así se puede ver que la sepa-

ración de A puro tiene sólo lugar en las mezclas que quedan dentro del área DFG entre las temperaturas D y F. Análogamente, B puro se obtiene sólo en el área EFG a partir de composiciones globales que quedan entre C y B, y únicamente entre las temperaturas E y F. La proporción de sólido en la solución saturada para cada temperatura se estima desde el diagrama. Para una composición global a a la temperatura x', la distancia $x'a'$ es una medida de la cantidad de solución saturada de composición y', mientras que la distancia $a'y'$ nos da la cantidad de sólido A presente en la mezcla. Por lo tanto, la relación $x'a'/a'y'$ es también la razón en peso y'/A, si la composición se expresa en porcentaje en peso, o molar si así viene expresado la composición de A y y'. Con estas relaciones y cualquier peso global es posible calcular el rendimiento de la fase sólida que se desea para una temperatura dada.

En la figura 10–6 se muestran los diagramas eutécticos simples del aluminio-estaño, bismuto-cadmio, cloruro de potasio-cloruro de plata, sulfato de sodio-cloruro de sodio, y benceno-cloruro de metilo. El comportamiento de estos sistemas al enfriar es análogo al del bismuto-cadmio ya descrito.

CLASE A: TIPO II. FORMACION DE UN COMPUESTO CON PUNTO DE FUSION CONGRUENTE

Cuando reaccionan dos componentes puros para formar un compuesto estable hasta su punto de fusión, el diagrama de fases toma la forma típica mostrada en la figura 10–7 para el sistema cloruro cuproso-cloruro férrico. Si el compuesto, en este caso $CuCl \cdot FeCl_3$, se considera como un componente aparte, todo el sistema puede pensarse como constituido de dos diagramas del tipo eutéctico sencillo, uno por $CuCl–CuCl \cdot FeCl_3$, y el otro por $CuCl \cdot FeCl_3–FeCl_3$. La discusión de los diagramas del tipo I se aplica a cada porción con el resultado mostrado en la figura.

Un compuesto tal como el $CuCl \cdot FeCl_3$ que funde a temperatura constante para dar un líquido de igual composición que el compuesto sólido se dice que tiene un punto de fusión *congruente*. Compuestos de esta naturaleza aparecen también en los sistemas binarios del oro-teluro ($AuTe_2$), aluminio-selenio (Al_2Se_3), cloruro de calcio-cloruro de potasio ($CaCl_2 \cdot KCl$), urea-fenol (1:1) y otros muchos. Cuando varios compuestos con puntos de fusión congruente se forman en un sistema se obtiene un máximo para cada uno de ellos, y el diagrama tiene la forma de la figura 10.8 correspondiente al sistema $Fe_2Cl_6–H_2O$,[3] en el que se observan cuatro compuestos estables, esto es, $Fe_2Cl_6 \cdot 12\,H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 7\,H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 5\,H_2O$, y $Fe_2Cl_6 \cdot 4\,H_2O$. La presencia de estos compuestos aumenta el número de áreas y puntos eutécticos pero por otro lado no agrega nada nuevo al problema general.

[3] B. Roozeboom, *Z. physik. Chem.*, **10**, 477 (1892).

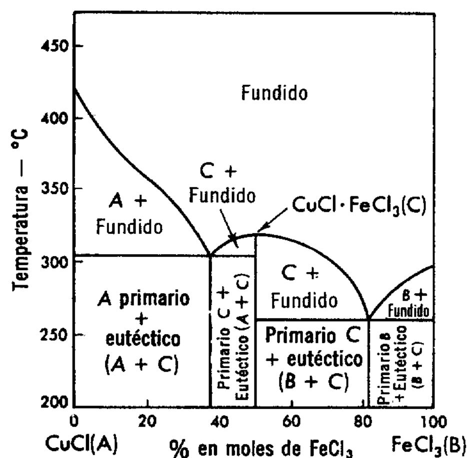


Figura 10-7. Formación de un compuesto con punto de fusión congruente.

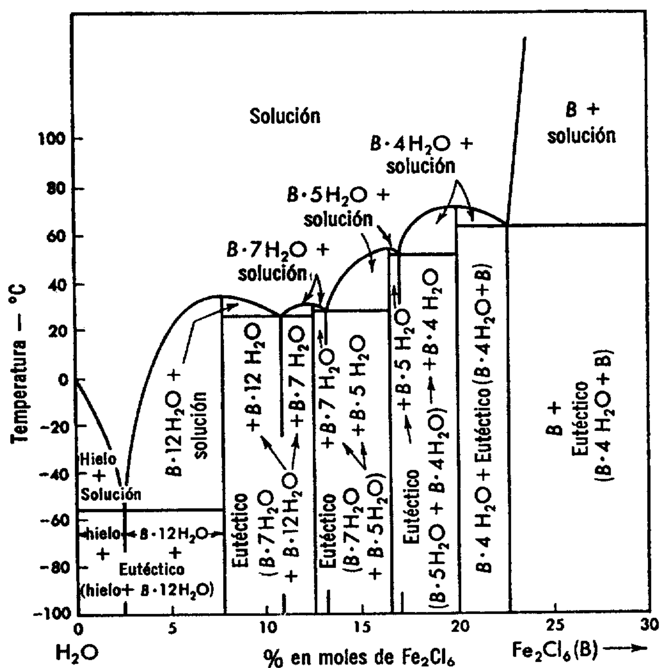


Figura 10-8. El sistema Fe_2Cl_6–H_2O.

Si usamos el artificio de considerar cada compuesto como un constituyente, el significado de las diversas áreas, líneas y puntos se deduce fácilmente como se señaló con anterioridad.

CLASE A: TIPO III. FORMACION DE UN COMPUESTO COMO RESULTADO DE UNA REACCION PERITECTICA

En muchos sistemas se forman compuestos cuya estabilidad no alcanza hasta el punto de fusión, sino que al calentar se encuentra que en lugar de fundir congruentemente en un punto se descomponen para dar una nueva fase sólida y una solución de composición *diferente* de la de las fases sólidas. Cuando esto sucede, se dice que el compuesto lleva a cabo una *transición,* o *reacción peritéctica* o una *fusión incongruente.*

En general una reacción peritéctica se representa mediante la ecuación



$$C_2 \rightleftharpoons C_1 + \text{solución (o fundido)} \qquad \textbf{(4)}$$

donde C_2 es el compuesto, y C_1 la nueva fase sólida que puede ser tanto un compuesto como un constituyente puro. Como lo indica la ecuación (4), la reacción peritéctica es reversible, es decir, al calentar tendrá lugar un cambio de izquierda a derecha, y al enfriar lo contrario. Como durante la reacción peritéctica existen tres fases en equilibrio, el sistema es invariante, y de aquí que tanto la temperatura como la composición son fijas, y cambiarán sólo cuando desaparece una de las fases; o en otras palabras, cuando la reacción peritéctica se ha efectuado totalmente. La temperatura constante a la cual tiene lugar la reacción se llama *peritéctica* o de *transición,* y para esta temperatura se obtendrá una porción horizontal en las curvas de enfriamiento análogas a la porción eutéctica.

Las relaciones en un sistema en el que tiene lugar una reacción peritéctica se ilustran con el diagrama para el sistema condensado binario del fluoruro de calcio-cloruro de calcio que se muestra en la figura 10–9. La línea *AB* da las concentraciones de fundido en equilibrio con el fluoruro de calcio sólido. Cuando se alcanza el punto *B*, a 737°C, se produce una reacción peritéctica entre la sustancia fundida de composición *B* y el fluoruro de calcio sólido para formar el compuesto $CaF_2 \cdot CaCl_2$ según la ecuación



$$CaF_2(s) + \text{fundido } (B) = CaF_2 \cdot CaCl_2(s) \qquad \textbf{(5)}$$

Esta reacción procede isotérmicamente al formar el compuesto *C* hasta que se consumen totalmente, bien sea, el fluoruro de calcio o el fundido, dependiendo esto último, de la composición global de la mezcla. Si la composición global queda entre la de el fluoruro de calcio y *C*, por ejemplo *a* en la figura, hay mayor proporción de este último compuesto del que es necesario para reaccionar con la sustancia fundida *B*, y de aquí que al

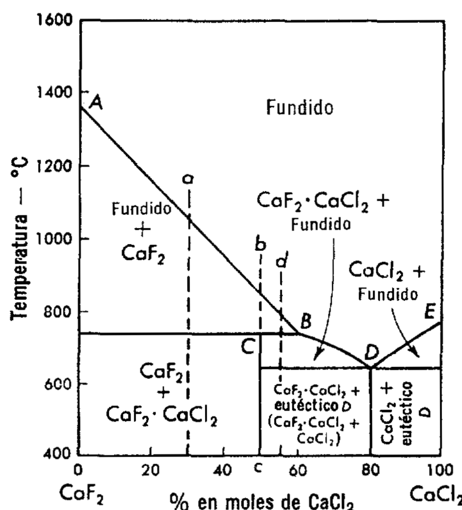


Figura 10–9. Diagrama de fases del sistema $CaF_2 \cdot CaCl_2$.

agotarse el fundido, éste se habrá transformado todo en $CaF_2 \cdot CaCl_2$, mientras que el exceso de fluoruro de calcio quedará como tal. En consecuencia, dentro del área comprendida entre el eje de aquel fluoruro y *C* debajo de 737°C, sólo existen dos fases sólidas: CaF_2 y $CaF_2 \cdot CaCl_2$. Si por el contrario, la composición de la mezcla queda entre *C* y *B*, por ejemplo *d*, existe mayor cantidad de fundido que el necesario para reaccionar con todo el fluoruro de calcio sólido, y de aquí que los productos de la reacción peritéctica serán *C* y fundido sin reaccionar. Al pasar al área situada inmediatamente debajo de *CB* tendremos, sólido *C* y fundido en equilibrio con las concentraciones de las soluciones saturadas dadas por la línea *BD*. Debe observarse que las líneas *AB* y *BD* no son continuas sino que presentan una rotura en *B*. Esto significa que las fases sólidas del fluoruro de calcio y el $CaF_2 \cdot CaCl_2$ tienen cada una sus propias curvas de solubilidad que intersectan en *B*, la concentración de la solución saturada con ambas fases. Finalmente, si la composición global fuese *b*, que corresponde exactamente a *C*, existe suficiente fluoruro de calcio para reaccionar con todo el fundido, y el resultado de la reacción peritéctica es ahora compuesto puro *C*, únicamente.

El resto del diagrama no introduce nada nuevo. *CBDE* es simplemente un diagrama eutéctico sencillo que comprende los constituyentes *C* y cloruro de calcio. Con esta interpretación del diagrama, las designaciones de las áreas mostradas se deducen fácilmente. Se observará que la mezcla eutéctica está compuesta de cloruro de calcio, $CaF_2 \cdot CaCl_2$ y fundido, sin que aparezca fluoruro de calcio puro.

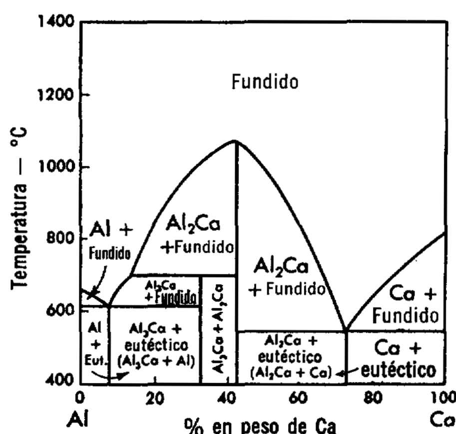


Figura 10–10. Diagrama de fases del sistema aluminio-calcio.

Se han observado reacciones peritécticas binarias en muchos sistemas. Como ejemplos podemos señalar los siguientes, junto con los compuestos producidos: oro-antimonio ($AuSb_2$), cloruro de potasio-cloruro cúprico ($2KCl \cdot CuCl_2$), ácido pícrico-benceno (1:1), cloruro de sodio-agua ($NaCl \cdot 2\,H_2O$), sulfato de sodio-agua ($Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$). En algunos sistemas se presentan diversos compuestos, unos con punto de fusión congruente y otros no. Así en el sistema aluminio-calcio el compuesto Al_2Ca tiene punto de fusión congruente mientras que el compuesto Al_3Ca se forma por una reacción peritéctica. El diagrama de fases para este sistema, mostrado en la figura 10–10, se considera típico de las relaciones encontradas bajo tales condiciones. Finalmente, en muchos sistemas se forman diversos compuestos, ninguno de los cuales tiene puntos de fusión congruentes. Son ejemplos de este tipo el sulfato de potasio-sulfato de cadmio(K_2SO_4 $2\,CdSO_4$, $K_2SO_4 \cdot 3\,CdSO_4$) y sulfato de magnesio-agua ($MgSO_4 \cdot H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $MgSO_4 \cdot 12\,H_2O$). La porción cercana al agua pura del diagrama en este último sistema se puede observar en la figura 10–11. Un estudio del mismo revela que su interpretación comprende simplemente una extensión de los principios empleados para interpretar el diagrama simple mostrado en la figura 10–9.

CLASE A: TIPO IV. MISCIBILIDAD TOTAL EN EL ESTADO SOLIDO

De la misma manera que dos líquidos se disuelven entre sí, lo hacen los sólidos dando una *solución sólida.* Estas, como las líquidas, son homogéneas y pueden variar en composición dentro de límites muy amplios, diferenciándose así de los compuestos sólidos cuya composición es fija siempre. El exa-

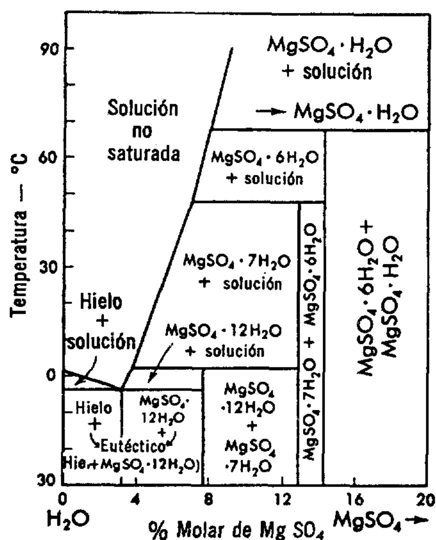


Figura 10–11. Diagramas de fase del sistema $MgSO_4$–H_2O

men por rayos X de las redes de las soluciones sólidas enseña que un constituyente entra en la red de otro y se distribuye uniformemente en todo él. Esta uniformidad de distribución establece una diferencia de la solución sólida con la de una mezcla de sólidos, pues en este último caso, cada constituyente conserva su estructura cristalina característica.

Los diagramas de fase condensada de los sistemas binarios donde las fases sólidas y líquidas son completamente miscibles, se clasifican en tres grupos:

1. Los puntos de fusión de todas las soluciones son intermedias entre los de los componentes puros.
2. La curva de puntos de fusión presenta un mínimo.
3. La curva de puntos de fusión presenta un máximo.

Estos diferentes casos se discutirán ahora.

Tipo intermedio de diagrama. La figura 10–12 presenta el diagrama de fases del sistema tiocianatos de amonio-potasio, donde los dos constituyentes son completamente miscibles en ambos estados sólido y líquido. En este diagrama la curva superior, curva de *líquidos,* da la temperatura de solidificación inicial, es decir, las composiciones del fundido saturado con soluciones sólidas a diversas temperaturas, mientras que la curva inferior, o de *sólidos,* da la temperatura a que tiene lugar la solidificación final. Para seguir los cambios involucrados en la solidificación de una composición dada del fundido, consideremos un punto tal como *a* en la fase líquida. Al enfriar esta solución, no se separará ninguna fase sólida hasta alcanzar la tempera-

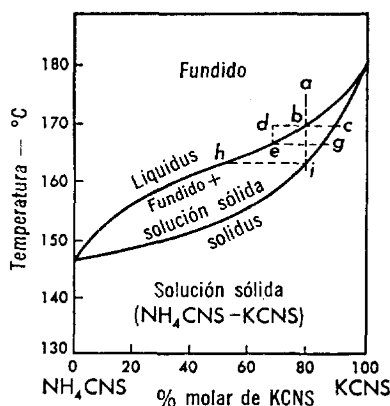


Figura 10–12. Diagramas de fase del sistema NH_4CNS–KCNS.

tura que corresponde al punto *b*, entonces se producirá una pequeña cantidad de *solución sólida* de composición *c* y cambia también la composición de la sustancia fundida hacia, por ejemplo, *d*. Por enfriamiento posterior, *d* comenzará a solidificar en *e*, y la composición de la fase sólida se reajustará a *g* al solubilizarse algo de tiocianato de amonio desde el fundido. En toda ocasión la composición de las soluciones líquidas y sólidas en equilibrio están dadas por las intersecciones de las líneas horizontales isotérmicas con las curvas de líquidos y sólidos. Conforme prosigue el enfriamiento la composición del fundido se mueve a lo largo de la curva de *liquidus* hacia el tiocianato de amonio, mientras que la solución sólida se moverá en la misma dirección a lo largo de la línea de *solidus*. Cuando se obtiene el punto *h*, la solución sólida en equilibrio junto con la pequeña cantidad de fundido que resta tiene la composición global de la mezcla, y de aquí que en este punto la mezcla solidifica completamente, dando una solución sólida de composición *i* igual a la original del fundido. Un enfriamiento posterior conduce a un simple descenso de la temperatura de *i*.

Las mismas consideraciones se aplican al enfriamiento de cualquier composición global en el diagrama. Aunque el proceso de enfriamiento descrito arriba ha sido considerado en etapas; realmente los cambios de composición del sólido y fundido involucran un ajuste continuo de las concentraciones a los valores de equilibrio exigidos por las curvas de *liquidus* y *solidus* en cada temperatura. Debe recalcarse, sin embargo, que este modo de solidificación se obtiene sólo cuando el enfriamiento es suficientemente lento y hay buen contacto entre las fases para alcanzar el equilibrio pero cuando el enfriamiento es rápido y hay poca agitación se separan soluciones sólidas de composición variable, y la temperatura final de congelamiento es menor que *hi*.

Como en este sistema no existen más que dos fases presentes en cualquier situación de equilibrio, no hay puntos invariantes, y de aquí que no existen porciones horizontales en las curvas de enfriamiento. Las únicas discontinui-

dades son un arresto cuando se alcanza la curva de *liquidus* y comienza a separar el sólido, y otro cuando la línea de composición global atraviesa la curva de *solidus* y desaparece el fundido, es decir, para una composición tal como *a* se observan arrestos a temperaturas que corresponden a los puntos *b* e *i*.

La formación de manera continua de una solución sólida del tipo descrito es bastante común. Entre los sistemas discutidos se encuentran los del cloruro de plomo-bromuro de plomo, cloruro de plata-cloruro de sodio, cobre-níquel, plata-oro y naftaleno–β–naftol.

Tipo con mínimo en el diagrama. El diagrama de la figura 10–13 del sistema *p*-iodoclorobenceno (A)–*p*-diclorobenceno (B) constituye una variación de la figura 10–12. Aquí, como antes, A y B forman una serie completa de soluciones sólidas, pero la curva de puntos de fusión presenta ahora un mínimo. De nuevo, la curva superior es el *liquidus* mientras que la inferior es el *solidus*. Excepto por el hecho que la composición del fundido corres-

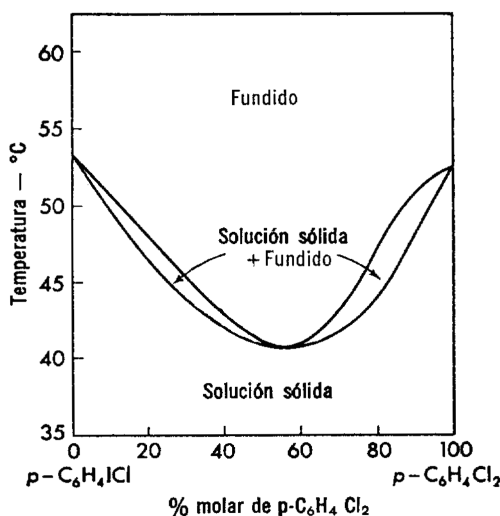


Figura 10–13. Diagrama de fases del sistema *p*-C_6H_4Cl—*p*-$C_6H_4Cl_2$

pondiente al mínimo, solidifica a temperatura constante para dar una solución sólida, las relaciones en este sistema son parecidas a aquéllas descritas en el caso del tiocianato de amonio-tiocianato de potasio.

Otros sistemas que quedan dentro de esta categoría son: carbonato de potasio-carbonato de sodio, cloruro de potasio-bromuro de potasio, bromuro mercúrico-yoduro mercúrico, nitrato de potasio-nitrato de sodio, plata-antimonio, y cobre-oro.

Tipo con máximo en el diagrama. Aunque se presenta pocas veces, este tercer tipo de diagrama presenta un máximo en la curva de puntos de fusión. La figura 10–14 muestra un diagrama de esta clase correspondiente al sistema *d*-carvoxima–*l*-carvoxima ($C_{10}H_{14}NOH$). De nuevo el *liquidus* es la curva superior y el *solidus* la inferior. Como en el caso precedente, existe sólo una composición del fundido que solidifica a temperatura constante, y es la que corresponde al máximo. Las restantes composiciones se comportan de la manera descrita.

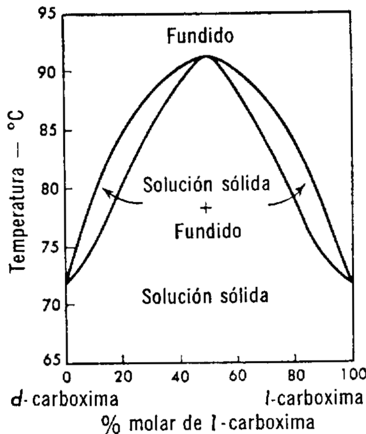


Figura 10–14. Diagrama de fases del sistema *d*-carvoxima–*l*-carvoxima.

CLASE A: TIPO V. MISCIBILIDAD PARCIAL EN EL ESTADO SOLIDO CON EUTECTICO

Cuando dos sólidos son solubles entre sí en un grado limitado únicamente, *A* disolverá una cantidad dada de *B* para dar una solución saturada de *B* en *A*, mientras que *B* disolverá algo de *A* para dar una solución saturada de *A* en *B*. En tanto estas concentraciones límites no se sobrepasan, la fase sólida es homogénea y constituye una solución sólida única. Si se sobrepasa el intervalo de miscibilidad, resultan dos fases sólidas, cada una de ellas compuesta de una solución saturada de un constituyente en el otro. Se deduce de la regla de las fases, que para equilibrios comprendidos entre una solución sólida única y el fundido el sistema será monovariante, mientras que los de dos soluciones sólidas y un fundido resultará invariante. Cualquier proceso que involucra la coexistencia de dos soluciones sólidas y un fundido se realizará isotérmicamente.

Los sistemas con una misicibilidad parcial presentan dos tipos de diagrama. En el primero de los mismos, tipo V, el enfriamiento del fundido dentro de cierto límite origina un eutéctico conteniendo sustancia fundida y dos soluciones sólidas. La otra posibilidad, tipo VI, se presenta cuando las dos soluciones sólidas no son estables dentro de ciertos intervalos de

concentración, y una de ellas se transforma en otra por una reacción peritéctica.

La figura 10–15 nos muestra un diagrama típico de un sistema en el cual la miscibilidad parcial en el estado sólido conduce a un eutéctico *B*. La línea *AB* es la curva de *liquidus* para las soluciones sólidas de yoduro de plata en yoduro de mercurio (I), mientras que la línea *AX* es la de *solidus* para las mismas soluciones. Análogamente, la línea *BC* es la curva de líquidus para las soluciones sólidas del yoduro mercúrico en yoduro de plata (II), mientras que la línea *YC* es la curva de sólidus para estas soluciones. El área encerrada por las líneas *AX, XB* y *BA* contiene entonces las

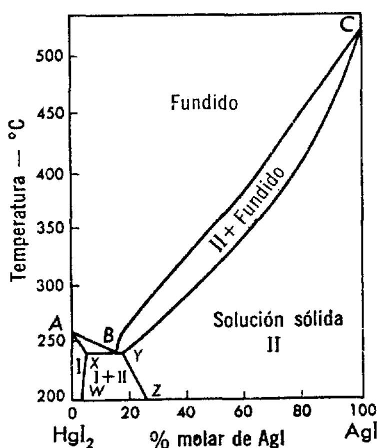


Figura 10–15. Diagrama de fases del sistema yoduro mercúrico-yoduro de plata.

soluciones sólidas I y el fundido, y el área comprendida por las líneas *BY, YC* y *CB* soluciones sólidas II y fundido. Debajo de *AXYC* no hay sustancia fundida presente, sino únicamente soluciones sólidas. A la derecha de *YZ* y debajo de *CY* la fase sólida presente es solución sólida II, mientras que a la izquierda de *WX* y debajo de *AX* la fase sólida es la solución *I*. El área debajo de *XY* y entre las líneas *WX* y *YZ* es el intervalo de miscibilidad parcial de las soluciones sólidas. En esta área coexisten I y II, con las líneas *WX* y *YZ* mostrando las composiciones para cada temperatura. De las direcciones de estas líneas resulta claro que la miscibilidad parcial de los yoduros sólidos decrece conforme disminuye la temperatura. El eutéctico en *B* comprende a dos soluciones sólidas con las composiciones fijadas dadas por *X* y *Y*.

Otros sistemas que presentan diagramas de este tipo son el cloruro de plata-cloruro cuproso, el nitrato de potasio-nitrato de talio, azobenceno-azoxibenceno, naftaleno-ácido monocloroacético, y los pares metálicos: plomo-antimonio, plata-cobre y cadmio-cinc.

CLASE A: TIPO VI. MISCIBILIDAD PARCIAL EN ESTADO SOLIDO CON PERITECTICO

En lugar de presentar un eutéctico, dos soluciones sólidas pueden llevar a cabo una reacción peritéctica en la cual una solución sólida de un tipo se transforma en la de otro a una temperatura definida. Cuando así sucede, el diagrama de fases tiene la forma general presentada en la figura 10–16. En este diagrama *JD* y *JF* son las curvas de líquidus y sólidus, respectivamente, de las soluciones sólidas de *B* en *A*, mientras *DE* y *CE* son las correspondientes a las de *A* en *B*. Como puede verse en el diagrama, cualquier composición global que quede entre *A* puro y el punto *F* da sólo soluciones I;

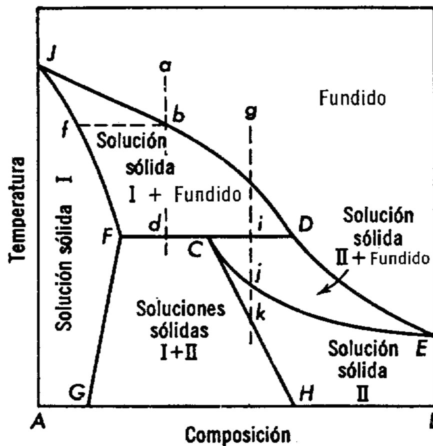


Figura 10–16. Diagrama de fases de soluciones sólidas parcialmente miscibles con peritéctico.

aquéllas que están entre *B* puro y el punto *D* dan solamente soluciones sólidas II. Sin embargo, las fases sólidas que resultan de mezclas comprendidas entre *F* y *D* dependen de si la composición global queda entre *F* y *C*, ó *C* y *D*. Enfriando una mezcla cualquiera entre *F* y *C*, tal como *a*, nos dará primero una solución sólida I de composición *f* cuando se alcanza el punto *b*. Un enfriamiento mayor produce nueva separación de I de composiciones según *fF*, mientras que el ajuste de la composición del fundido procederá según *bD*. Pero cuando se alcanza la temperatura que corresponde a la línea *FD*, punto *d*, la solución sólida I de composición *F* se hace inestable y comienza a reaccionar con el fundido de composición *D* para formar una solución sólida II de composición *C*. Como esta reacción *peritéctica* entre dos soluciones sólidas y el fundido lleva apareada la coexistencia de tres fases, el proceso tiene lugar isotérmicamente hasta que el fundido se con-

sume totalmente y permanecen sólo dos fases. Una vez que ha desaparecido la sustancia fundida empieza a abatirse la temperatura y pasamos dentro del área de miscibilidad parcial de las dos soluciones sólidas. Las líneas *FG* y *CH* dan las composiciones de I y II respectivamente a diversas temperaturas debajo del peritéctico.

Para una composición cualquiera que varía entre *C* y *D*, tal como *g*, el comportamiento por enfriamiento será análogo al de *a* hasta el punto *i*, la temperatura peritéctica. En *i*, la solución sólida *F* y el fundido *D* reaccionan otra vez para dar una solución sólida II de composición *C*; pero como ahora, hay mayor proporción de sustancia fundida de la que se necesita para reaccionar con todo el de *F* para formar *C*, debe desaparecer *F*, y al final de la reacción peritéctica debe resultar una presencia de la solución sólida II y del fundido. Esta mezcla llegará a solidificar en *j* y producir únicamente una solución sólida II.

En el diagrama bajo discusión la solución sólida de composición *j* será estable sólo entre las temperaturas que corresponden a *j* y *k*. Cuando alcanzamos esta última temperatura, *j* pasa dentro del intervalo de miscibilidad parcial y se desdobla en dos soluciones sólidas.

La aparición del peritéctico que involucra las soluciones sólidas se encuentra en sistemas binarios como el cloruro de plata-cloruro de litio, nitrato de plata-nitrato de sodio, cobalto-hierro, indio-talio y *p*-yodo-clorobenceno–*p*-diyodobenceno.

CLASE B: MISCIBILIDAD PARCIAL EN ESTADO LIQUIDO

Aunque se ha centrado la discusión en los sistemas que presentan una sola fase líquida, los hay con sustancia fundida parcialmente miscible sólo en cierto intervalo de temperatura y concentración. Cuando hay una separación de un líquido en dos capas, aumenta el número de fases y la relación entre ellas se modifica. El caso que consideraremos ahora es aquél en que la sustancia fundida es parcialmente miscible pero las fases sólidas son constituyentes puros, figura 10–17. Este es esencialmente el diagrama de un eutéctico simple con un área de miscibilidad parcial de la sustancia fundida superpuesta sobre el mismo. Fuera del área de domo y sobre las líneas de sólido existe únicamente una fase líquida. Dentro del área de domo y sobre la línea *DE* coexisten dos fases líquidas cuyas composiciones en cada temperatura están dadas por las líneas de unión horizontales como *bJ* o *kL*. Como las relaciones debajo de la línea *DE* se han discutido, necesitamos elaborar sólo la conducta en y sobre dicha línea.

Con este fin consideremos específicamente un fundido de composición *a* que está comprendida entre *D* y *E*. El enfriamiento no produce nuevas fases hasta que en *b* aparece una pequeña cantidad de una segunda capa

Figura 10–17. Diagrama de fases del sistema de sustancia fundida parcialmente miscible.

de líquido *J*. Un enfriamiento posterior de estas dos capas hasta alcanzar el punto *d* modifica simplemente sus cantidades relativas de las dos capas y trae consigo un ajuste de las concentraciones a lo largo de *bk* y *JL*. Sin embargo, cuando las composiciones de las capas alcanzan *D* y *E*, que corresponden a la composición del punto *f*, la capa *D* queda saturada de *A*, y esta última comienza a depositar según el esquema

$$\text{Líquido } D \longrightarrow A \text{ (sólido)} + \text{Líquido } E \qquad (6)$$

Durante esta cristalización de *A* y transformación de la capa líquida *D* en *E*, se encuentran presentes tres fases en equilibrio y el sistema es invariante, permaneciendo constante la temperatura hasta que todo el constituyente *D* ha desaparecido, y entonces el sistema recupera un grado de libertad, y la temperatura se abate hasta obtener *A* en equilibrio con un fundido simple de composición dada por *EF*. La solidificación final tiene lugar en *F* originando una mezcla eutéctica de *A* y *B*.

Para composiciones comprendidas entre *C* y *D* la conducta es algo diferente. El enfriamiento de tal mezcla ocasionará una separación de *A* cuando se cruza la línea *CD*, el enfriamiento posterior desplaza la composición del fundido hacia *D*; en este punto tiene lugar una separación de la sustancia fundida en *D* y *E*. A partir de aquí, la separación de *A* se verifica bajo condiciones isotérmicas hasta la desaparición total de *D*, y desde aquí la mezcla de *A* y fundido a lo largo de *EF* enfría de la manera descrita. Como a la derecha de *E* sólo hay presente una fase líquida, el comportamiento será el descrito en un sistema eutéctico simple.

Muchas veces la línea *CD* es sumamente corta o no existe. En este último caso coinciden los puntos *D* y *C*; es decir, en el punto de fusión de *A* la capa más rica en ese constituyente es prácticamente *A* puro. De nuevo, el punto eutéctico *F* puede desplazarse tan cerca del eje *B* que borra la línea *FG* y el área (*B* + fundido). Ejemplos de todas estas modificaciones de la figura 10–17 la presentan los pares binarios condensados litio-sodio, bismuto-

cinc, bismuto-cobalto, cromo-cobre, cobre-plomo, fenol-agua y ácido benzoico-agua.

CLASE C: INMISCIBILIDAD EN LOS ESTADOS SOLIDO Y LIQUIDO

Cuando dos constituyentes son completamente inmiscibles tanto en el estado sólido como en el líquido, cada una de estas sustancias fundirá y congelará independientemente de la otra. La figura 10–18 nos presenta un ejemplo de tal conducta del sistema vanadio-plata. Debajo de 960°C

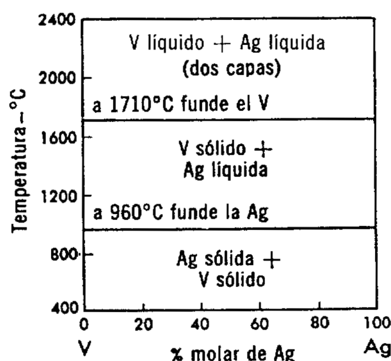


Figura 10–18. Diagrama de fases del sistema vanadio-plata.

los dos elementos existen en fase sólida. A 960°C la plata funde claramente coexistiendo en forma líquida con el vanadio sólido, hasta el punto de fusión de éste, que es 1710°C, y desde aquí el sistema contiene sólo dos líquidos puros en dos capas.

Análoga conducta se observa también con los pares metálicos bismuto-cromo, cromo-hierro, aluminio-sodio, aluminio-plomo, galio-mercurio, potasio-magnesio, y otros. En la práctica, en todos los casos las sustancias fundidas se hacen parcialmente miscibles por encima del punto de fusión del constituyente de punto de fusión más elevado.

DIAGRAMAS COMPUESTOS

Como regla general, los diagramas binarios sólido-líquido no son de los tipos más sencillos descritos, sino que tienen elementos de varios tipos combinados en un solo diagrama. En la figura 10–19 se muestra una relación de fases más complicada del magnesio-cinc. Al aplicar los principios generales desarrollados para los tipos más simples, es factible interpretar los equilibrios más complicados que tienen lugar en este sistema como una combinación de la formación de solución sólida, formación de compuestos, ambos

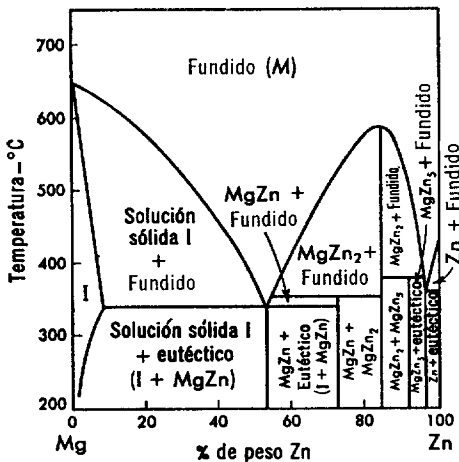


Figura 10–19. Diagrama de fases del sistema magnesio-cinc.

estables ($MgZn_2$) e inestables ($MgZn$ y $MgZn_5$), y eutécticos. El estudiante podrá comprobar por sí mismo de la validez de las inscripciones de las diferentes áreas y debería dibujar las curvas de enfriamiento para las diferentes composiciones globales en el sistema.

SISTEMAS DE TRES COMPONENTES

En este caso una sola fase posee cuatro grados de libertad, que son, la temperatura, presión y las composiciones de dos de los tres componentes. Este número de variables plantea una gran dificultad al representar las relaciones de fase. Por esa razón los datos en los sistemas ternarios se presentan generalmente a cierto valor fijo de la presión, tal como la atmosférica, y a diversas temperaturas constantes. En estas condiciones, es posible mostrar las relaciones de concentración entre los tres componentes a cualquier temperatura, sobre un diagrama plano, y al combinar este tipo de diagramas obtenidos a distintas temperaturas se logra construir un modelo sólido que tiene representadas las concentraciones en la base y la temperatura en el eje vertical.

Para un sistema de tres componentes la regla de las fases tiene la forma $F = 5 - P$. A una presión y temperatura fijas el número de grados de libertad se reduce en dos, así que $F = 3 - P$, y el número máximo de fases que pueden presentarse simultáneamente es tres, que es el mismo número posible para los sistemas de dos componentes bajo una presión constante únicamente. Por esa razón, bajo las condiciones especificadas un área indica de nuevo divariancia, una línea monovariancia, y un punto invariancia.

METODO DE REPRESENTACION GRAFICA

Se han propuesto diversos esquemas para representar bidimensionalmente los diagramas de equilibrio de los sistemas ternarios. De ellos el método del triángulo equilátero sugerido por Stokes y Roozeboom es el más general y el que se utilizará ahora. En este método las concentraciones de los tres componentes a una presión y temperatura dadas se grafican sobre un triángulo equilátero tal como se muestra en la figura 10–20. Cada vértice del triángulo se toma como punto de referencia para un 100% del componente con que se designa. Para obtener otros porcentajes de *A*, se dividen los lados *AB* y *AC* en 10 (o a veces 100) partes iguales, y se dibujan líneas paralelas a *BC*. Cada una de ellas representa entonces un porcentaje de *A* que varía desde cero sobre la línea *BC* a 100 en *A*. Análogamente, las líneas que dividen los lados *BA* y *BC* y son paralelas a *AC* nos dan diversos porcentajes de *B*, mientras que las trazadas a lo largo de los lados *CA* y *CB* y paralelas a *AB* representan los diversos porcentajes de *C*. Para graficar un punto cualquiera sobre el diagrama tal como el *D*, que tiene un 30% de *A*,

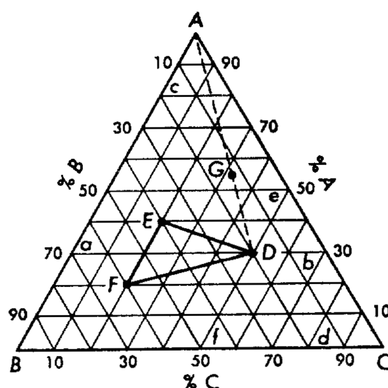


Figura 10–20. Representación gráfica de sistemas de tres componentes.

20% de *B*, y 50% de *C*, localizamos primero la línea de 30% de *A*, esto es, *ab*; luego la de 20% de *B*, es decir, *cd*. La intersección de aquellas dos rectas nos da el punto buscado. Este debe quedar también sobre la línea de 50% de *C*, o *ef*, y este hecho se utiliza para comprobar la exactitud de la localización.

De la naturaleza del diagrama es fácil de comprobar que los lados del triángulo representan diferentes proporciones de los constituyentes en los sistemas de dos componentes. Así las rectas *AB*, *BC* y *AC* dan las relaciones de concentración en los sistemas binarios *A–B*, *B–C* y *A–C*, respectivamente, y cualquier punto sobre estas líneas se refiere sólo a estos sistemas binarios. Por otra parte, cualquier mezcla compuesta de *A, B* y *C* debe quedar dentro

del diagrama. De hecho, el argumento puede ampliarse para mostrar que análogas relaciones se aplican también a cualquier línea o triángulo menor dentro del diagrama. Así todas las mezclas que pueden prepararse desde *D* y *E* quedarán sobre *DE*, las preparadas desde *E* y *F* sobre *EF* y las compuestas de *F* y *D* sobre *FD*; y todas las composiciones posibles que puedan prepararse de *D*, *E* y *F* quedarán dentro del triángulo menor *DEF*. Por análogas consideraciones se deduce que si un punto cualquiera como *G* queda sobre la recta que une *D* y *A*, entonces *D* debe encontrarse sobre una extensión de la recta que pasa por los puntos *G* y *A* enlazándolos.

Otra relación que conviene recordar es ésta: Cualquier mezcla tal como *G*, compuesta de *A* y *D*, contendrá a éstos en la proporción en peso *DG*:*AG*, si graficamos el porcentaje en peso, o en moles, si el porcentaje es molar.

Conociendo la cantidad total de cualquier mezcla presente, es posible calcular los pesos (o moles) de diversas fases presentes en un sistema dado. Tales cálculos encuentran amplia aplicación en todos los tipos de problemas de separación que comprenden tres componentes.

SISTEMAS DE TRES LIQUIDOS PARCIALMENTE MISCIBLES

Aunque son posibles muchas categorías de sistema de tres componentes se dedicará la atención principal sólo a dos de ellos; esto es, (a) sistemas compuestos de tres componentes líquidos que presentan una miscibilidad parcial, y (b) sistemas compuestos de dos componentes sólidos y uno líquido. Los sistemas compuestos de tres líquidos que presentan una miscibilidad parcial se clasifican así:

Tipo I. Formación de un par de líquidos parcialmente miscibles.
Tipo II. Formación de dos pares de líquidos parcialmente miscibles.
Tipo III. Formación de tres pares de líquidos parcialmente miscibles.

Cada uno de estos tipos se discutirá por turno.

TIPO I. UN PAR MISCIBLE PARCIALMENTE

Consideremos a un par de líquidos, *B* y *C*, que son parcialmente solubles entre sí a una temperatura dada. Si mezclamos cantidades relativas de los dos, de manera que se exceda los límites de solubilidad mutua, se obtendrán dos capas, una compuesta de una solución de *B* en *C*, la otra de *C* en *B*. Supongamos que ahora se agrega a la mezcla anterior un tercer líquido *A*, que es completamente miscible tanto en *B* como en *C*. La experiencia enseña que *A* se distribuirá entre dos capas y promueve una mayor miscibilidad de *B* y *C*. Este incremento depende de la cantidad adicionada y de las cantidades de *B* y *C* presentes. Si se añade suficiente *A*, las dos capas

pueden resultar modificadas dando una solución única compuesta de los tres líquidos.

Los cambios de miscibilidad producidos por adiciones progresivas de A a las mezclas de B y C pueden seguirse en el diagrama mostrado en la figura 10–21. Los puntos a y b designan las composiciones de las dos capas líquidas que resultan de la mezcla de B y C en alguna proporción global arbitraria tal como c, mientras que la línea Ac muestra la manera en que dicha composición cambia por adición de A. Cuando se añade suficiente A para cambiar c a c_1, las composiciones de las dos capas se desplazan desde

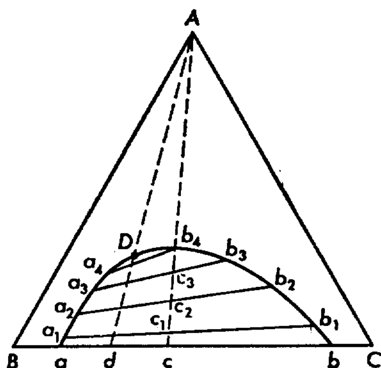


Figura 10–21. Tres líquidos con un par parcialmente miscible.

a y b hasta a_1 y b_1. La línea a_1b_1 a través de c_1 conecta las composiciones de las dos capas en equilibrio, y se denomina *línea de unión.* De manera análoga se modifican las composiciones a a_2, a_3 y b_2, b_3, cuando las composiciones globales alcanzan los valores c_2 y c_3. Finalmente, en el punto b_4 se ha agregado suficiente cantidad de A para formar una sola capa de esta composición, y de aquí que se obtiene sólo una composición única.

La línea de unión para b_4 enseña que la composición de la capa más rica en B en el punto de completa miscibilidad no es idéntica a b_4 sino a a_4. Este hecho indica que la miscibilidad total se logra no por coalescencia de las dos capas en una sola, sino por desaparición de la más rica en B. Esta miscibilidad completa por coalescencia de las dos capas tiene lugar únicamente en un punto del diagrama, D. En él las composiciones se hacen idénticas, y las dos soluciones se unen en una sola fase líquida de composición constante. Al punto D se le denomina *punto crítico isotérmico* del sistema, o *punto de doblez,* y puede obtenerse sólo agregando A a la mezcla única de B y C, esto es, d.

De la discusión precedente se sigue que cualquier mezcla de A, B y C de una composición global que se encuentra dentro del área de domo dará dos capas líquidas de composiciones dadas por la línea de unión apropiada por la composición de la mezcla. Por otra parte, cuando dicha composición global queda fuera de aquella área, se producirá únicamente una sola

solución homogénea de los tres líquidos. La curva *aDb* se conoce como *binodal.* En general, el punto de doblez *D* quedará fuera del máximo de la curva binodal. Además, puesto que por regla general el componente *A* no se distribuye en forma igual entre las dos capas *a* y *b*, las líneas de unión no son paralelas entre sí, ni a *BC*.

Son ejemplos del tipo discutido el sistema ácido acético-cloroformo-agua (*A–B–C*), y la acetona-agua-fenol (*A–B–C*).

TIPO II. DOS PARES PARCIALMENTE MISCIBLES

Un sistema compuesto de tres líquidos tales que *A* y *B*, y *A* y *C* son parcialmente miscibles, mientras que *B* y *C* lo son totalmente, exhibirá un diagrama de fases con dos curvas binodales como se muestra en la figura 10–22. La curva *aDb* da el intervalo de composiciones en que la mezcla *A* y *B* conteniendo *C* son parcialmente miscibles. De nuevo la curva binodal *cFd* da el área dentro de la cual *C* y *A* que contiene *B* se separa en dos

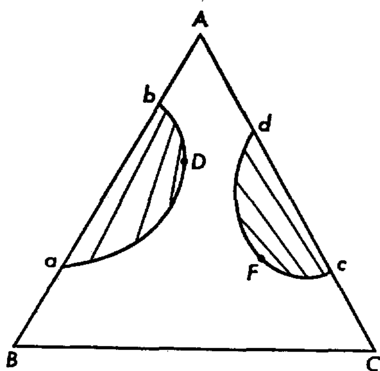


Figura 10–22. Líquidos parcialmente miscibles con dos curvas binodales.

capas. Fuera de estas áreas los tres componentes son completamente miscibles. *D* y *F* son los puntos de doblez respectivos de las dos regiones heterogéneas, mientras que las dos líneas de enlace muestran las composiciones de las diversas capas en equilibrio.

Este tipo de diagrama lo presentan los líquidos nitrilo succínico-agua-alcohol etílico (*A–B–C*) entre 18.5 y 31°C.

Aunque algunos sistemas líquidos ternarios exhiben este tipo de diagrama a temperaturas elevadas, a otras inferiores, cuando la miscibilidad decrece, las dos curvas binodales pueden intersectar para formar la banda típica del diagrama mostrado en la figura 10–23. Aquí el área de la miscibilidad parcial *abdc* se extiende en toda la amplitud del diagrama, dando *bd* la composición de una capa y *ac* la de la otra. Las líneas de enlace indicadas unen

las soluciones en equilibrio. Ejemplos de la formación de bandas se encuentran en los sistemas de agua-fenol-anilina (*A–B–C*) y agua-acetato de etilo-alcohol butílico-*n* (*A–B–C*).

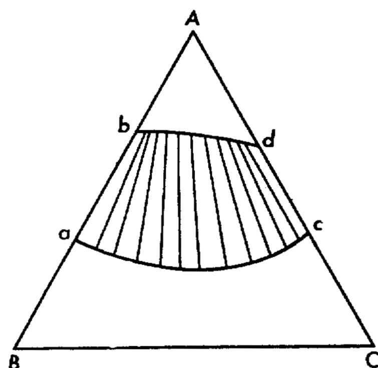


Figura 10–23. Líquidos parcialmente miscibles con curvas binodales que intersectan.

TIPO III. TRES PARES PARCIALMENTE MISCIBLES

Cuando los tres líquidos son parcialmente solubles entre sí, se producen tres curvas binodales (figura 10–24), con tal que la temperatura sea suficientemente elevada para prevenir intersecciones. Aquí de nuevo las áreas en forma de domo indican regiones líquidas bifásicas, mientras que en las externas sólo existe una fase presente. Sin embargo, cuando intersectan las

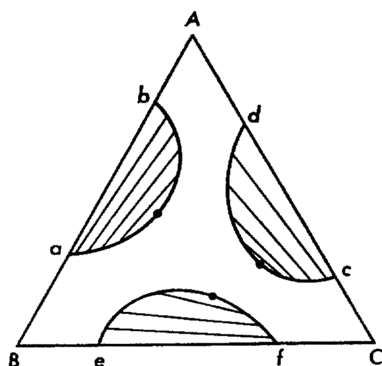


Figura 10–24. Líquidos parcialmente miscibles con tres curvas binodales.

curvas binodales, como puede suceder a temperaturas más bajas, el diagrama toma la apariencia de la figura 10–25. Aquí en las áreas designadas por 1 sólo existe una fase, mientras que en las señaladas con 2 coexisten dos fases líquidas con las concentraciones de equilibrio dadas por las líneas de enlace que las unen. El área señalada con tres, posee ahora *tres* fases líqui-

das en equilibrio. Entonces el sistema debe ser invariante a temperatura y presión constante, y las composiciones de las tres capas resultan fijas e independientes de la composición global en tanto ésta queda dentro de dicha área. Estas composiciones constantes para las tres capas líquidas en equilibrio están dadas por los puntos *D*, *E* y *F*.

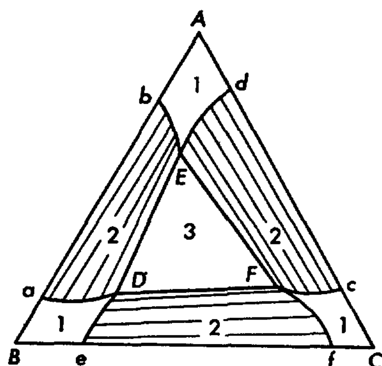


Figura 10–25. Intersección de tres curvas binodales.

Un ejemplo de un sistema que da tres fases líquidas en equilibrio es el nitrilo succínico-agua-éter. A temperaturas más elevadas este sistema se clasifica dentro del tipo mostrado en la figura 10–24.

APLICACION DE LOS DIAGRAMAS LIQUIDOS TERNARIOS

Los diagramas líquidos ternarios son de valor considerable en diversos tipos de problemas de separación y extracción con solventes. En algunas mezclas binarias donde se busca la separación de los componentes individuales, la extracción de un componente por un tercer solvente con frecuencia ofrece ventajas sobre la destilación, cristalización, u otros métodos de separación. Al estudiar los diagramas de los componentes en cuestión en diversos solventes, es posible deducir si la separación buscada puede realizarse y definir las mejores condiciones de operación para lograr resultados óptimos.

SISTEMAS COMPUESTOS DE DOS SOLIDOS Y UN LIQUIDO

En esta importante clase de sistemas de tres componentes, se estudia la cristalización de diversas fases sólidas de los dos componentes sólidos en un solvente líquido. Aunque éste puede ser uno cualquiera adecuado, en el cual los sólidos componentes pueden ser solubles, la atención se centrará principalmente en las soluciones en agua, que constituye el medio más importante de cristalización. Pero las relaciones halladas se aplicarán lo mismo a cualquier otro sistema del tipo general en discusión.

Todos los sistemas que se describirán a continuación presentan sólo una fase líquida y en este caso la conducta de las fases sólidas se puede clasificar así:

Tipo I. Cristalización de los componentes puros únicamente.
Tipo II. Formación de compuestos binarios.
Tipo III. Formación de compuestos ternarios.
Tipo IV. Formación de series completas de soluciones sólidas.
Tipo V. Miscibilidad parcial de fases sólidas.

TIPO I. CRISTALIZACION DE COMPONENTES PUROS UNICAMENTE

Cuando en un sistema constituido de agua y dos componentes sólidos únicamente *B* y *C* sólo aparecen dos componentes sólidos puros en la cristalización, el diagrama de fases *isotérmico* tiene la forma general mostrada en la figura 10–26. En él, los puntos *D* y *E* son las solubilidades en agua de *B* y *C* puros respectivamente a la temperatura dada. Conforme se adiciona *C* a la solución saturada con *B*, la concentración de este último cambia

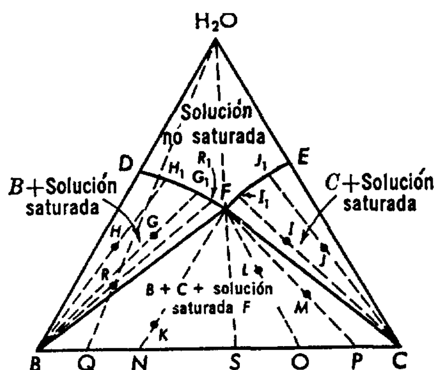


Figura 10–26. Cristalización de dos componentes sólidos desde la solución.

y sigue la línea *DF*. Análogamente, cuando *B* se disuelve en la solución saturada de agua con *C*, la composición de la solución varía a lo largo de la línea *EF*. Por esa razón, la *DF* es la *curva de saturación* de *B* en agua conteniendo *C*, mientras que *EF* es la de solubilidad de *C* en agua que contiene *B*. En *F*, el punto de intersección de las dos curvas de solubilidad, la solución se hace saturada tanto con *B* como con *C*. Como el sistema contiene ahora tres fases en equilibrio, *B*, *C* y la solución saturada cuya composición es *F*, no hay ningún grado de libertad, y de aquí que la composición en este punto debe ser constante y por esta razón se denomina a *F* el *punto isotérmico invariante*.

El área sobre las líneas *DF* y *FE* contiene únicamente solución no saturada, pero *DFB* es una región bifásica en la cual el sólido *B* se encuentra

en equilibrio con las soluciones saturadas de composiciones que varían según *DF*. La concentración particular de la solución saturada que resulta de una global dada *G*, puede determinarse a partir del diagrama. Cualquier mezcla *G* de *B*, *C* y agua dentro del área indicada nos dará en el equilibrio sólido puro *B* y solución saturada en alguna parte de la línea *DF*. De las relaciones del triángulo equilátero se deduce que la concentración de la solución buscada debe quedar sobre una línea recta trazada desde *B* que pasa por *G*, por ejemplo, G_1. Por la misma prueba, una mezcla cualquiera como por ejemplo *H* tendrá a H_1 como solución saturada. Las líneas tales como G_1B y H_1B que conectan las concentraciones de las soluciones saturadas con las fases sólidas en equilibrio se denominan líneas de unión. Los puntos de convergencia de los diversos conjuntos dc estas líneas de enlace sobre el diagrama determinan la naturaleza de las fases sólidas con las cuales se hallan saturadas las diversas soluciones.

El área correspondiente a *DFB* es *EFC* en la cual la fase saturada es *C*. Cualquier mezcla que queda dentro de esta área, tal como *I* o *J*, da en el equilibrio *C* sólido y soluciones saturadas a lo largo de *EF*. Por otra parte, el área *BFC* es una región trifásica, dentro de la cual se encontrará *B* y *C* sólidos en equilibrio con la solución saturada de composición *F*. Un alza en la composición global desde un punto *K* a *L* o *M* en esta área modifica simplemente las proporciones relativas de *B* y *C* presentes desde *N* a *O* o *P*, pero la composición de *F* permanece inafectada. Como ejemplos de los diagramas del tipo en discusión podemos señalar los sistemas cloruro de amonio-nitrato de amonio-agua, cloruro de sodio-nitrato de sodio-agua, y cloruro de amonio-sulfato de amonio-agua.

La manera en que se puede utilizar un diagrama tal como el de la figura 10–26 para resolver un problema de cristalización se ilustra con el ejemplo siguiente. Supongamos una mezcla de dos sólidos *B* y *C* de una composición global *Q* y se desea separar a *B* puro de dicha mezcla. A fin de recuperar este sólido es necesario llevar la composición global dentro del área *DFB*. Esto puede llevarse a cabo por adición de agua, que cambiará la composición según la línea Q–H_2O. Cuando adicionamos agua entramos en el área *BFC* en la cual *B* y *C* se encuentran en equilibrio con la solución *F*. Sin embargo, tan pronto como se cruza la línea *BF* hasta un punto tal como *R*, se disuelve todo el constituyente *C*, y se obtiene una solución saturada R_1 con un sólido *B* que puede filtrarse, lavarse y secarse para obtenerlo puro. La cantidad de agua necesaria para disolver todo el constituyente *C*, y producir *B*, se calcula con ayuda del diagrama. A partir de las distancias *QR* y R–H_2O se sigue que la relación del peso de *Q* al del agua que hay que adicionar para alcanzar *R* es

$$\frac{\text{Peso de } Q}{\text{Peso de agua}} = \frac{R\text{–}H_2O}{RQ}$$

Conociendo el peso original de Q, es posible determinar el del agua que hay que adicionar y el peso total de la mezcla en R. Además, como R está constituido por B y R_1 hallamos de igual manera que

$$\frac{\text{Peso de } B}{\text{Peso de } R_1} = \frac{RR_1}{BR}$$

Usando esta relación y el peso total de la mezcla en R, se puede predecir el peso recuperable de B.

La cantidad máxima recuperada de B es muy próxima a la línea BF. Más adelante, a lo largo de la línea R–H_2O, la proporción de la solución saturada al de B es mayor, y de aquí que el rendimiento de B sea menor. Otro hecho significativo es la posibilidad de recuperar B por adición de agua pura únicamente cuando la mezcla de B y C no excede la composición S. Si se excede entramos en el área de saturación de C, y en consecuencia sólo esta sustancia es recuperable desde la mezcla.

EL METODO DEL "RESIDUO HUMEDO" DE SCHREINEMAKERS

Los métodos experimentales usados en la determinación de los diagramas de fase de los sistemas ternarios que contienen fases sólidas y líquidas son en general análogos a los descritos en los sistemas binarios. El análisis térmico ordinariamente proporciona curvas más difíciles de interpretar que las halladas en las mezclas binarias. Por esta razón, se emplea el método de saturación casi exclusivamente al estudiar los equilibrios a temperaturas cerca del ambiente. El procedimiento consiste, brevemente, en lo siguiente: Se preparan mezclas de distinta proporción de los componentes sólidos con agua y se separa la fase líquida de los cristales húmedos y se pesan y analizan ambos cuidadosamente. Las composiciones así obtenidas de la solución saturada y el residuo húmedo se grafican finalmente en un diagrama triangular.

La figura 10–27 muestra una serie de puntos obtenidos de esta manera: S_1, S_2, etc., son las composiciones de las soluciones saturadas, mientras que R_1, R_2, etc., son las correspondientes a los residuos húmedos. Para averiguar la naturaleza de las fases sólidas en equilibrio con las diversas soluciones presentes en los residuos, se usa un esquema gráfico conocido como *método de los residuos húmedos de Schreinemakers,* basado en el hecho que cualquier residuo húmedo compuesto de una fase sólida dada y una solución saturada debe quedar sobre una línea que une la composición de la fase sólida y la de la solución saturada. En consecuencia una línea de unión trazada entre cualquier par de puntos R y S correspondientes debe pasar por la composición de la fase sólida. Además, como diversas soluciones pueden tener igual fase sólida, todas las líneas de unión de dichas soluciones deben

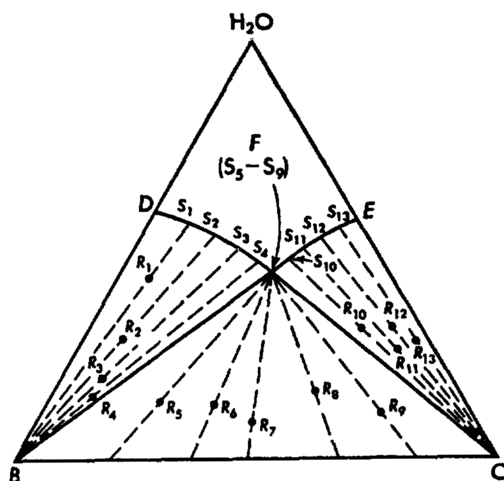


Figura 10–27. El método de los residuos húmedos de Schreinemakers.

intersectarse en un punto común, que es la composición de la fase sólida común. Por este razonamiento deducimos que la fase sólida de todas las soluciones comprendidas entre *D* y *F* es *B*, para las que están entre *F* y *E* es *C*, mientras que *F* está saturada con diversas proporciones de *B* y *C*.

TIPO II. FORMACION DE COMPUESTOS BINARIOS

En muchos sistemas formados por dos sales y agua se forman a una temperatura dada, compuestos entre las sales y el agua, o sea, hidratos, o compuestos entre las dos sales sólidas. Aunque es posible prever cierto número de combinaciones, sólo discutiremos ciertos casos típicos para indicar la naturaleza de los diagramas obtenidos bajo estas condiciones.

Formación de hidratos. La figura 10–28 muestra el diagrama de fases de un sistema en el cual uno de los componentes, *B*, forma un hidrato. Como éste está constituido de *B* y agua, su composición debe quedar sobre la línea B–H_2O y está dada por *D*. *E* es la solubilidad del hidrato en agua pura a una temperatura dada, mientras que la línea *EF* da la solubilidad del hidrato en soluciones que contienen *C*. Dentro del área *DEF* el hidrato *D* coexiste con las soluciones saturadas dadas por la línea *EF*. El área *FGC* contiene de nuevo *C* puro en equilibrio con las soluciones saturadas a lo largo de *FG*. Sin embargo, en *F*, punto isotérmico invariante, la solución está saturada con *D* y *C*. Como todas las mezclas posibles de los dos últimos quedan a lo largo de la línea *DC*, las de enlace dentro del área *DFC* finalizan sobre esta línea, como se demostró. Como desaparecen todas las fases líquidas cuando se alcanza *DC*, debajo de la línea sólo puede existir una mezcla de sólidos *D*, *B* y *C*. El sistema sulfato de sodio-cloruro de

sodio-agua a 15°C es un ejemplo de este comportamiento donde se forma el hidrato $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$.

Un sistema en el cual los dos sólidos que lo constituyen forman un hidrato tendrá un diagrama análogo al de la figura 10–28 excepto que las líneas de unión en vez de intersectar en *C*, lo harán sobre *C*–H_2O en algún punto comprendido entre *G* y *C*. Análogamente la línea *DC* se elevará sobre *C*.

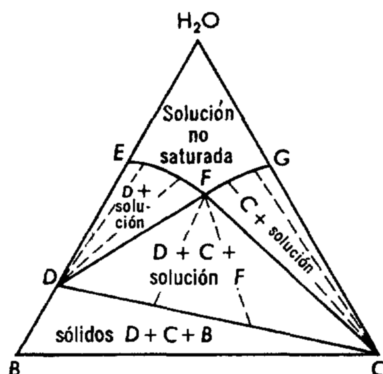


Figura 10–28. Formación de un hidrato.

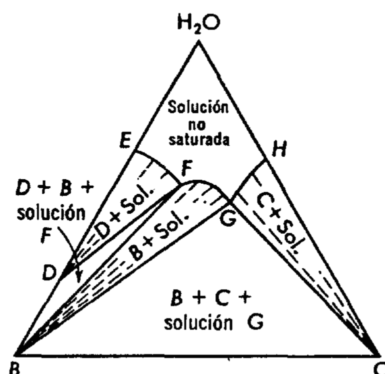


Figura 10–29. Aparición del hidrato y componentes puros.

Un ejemplo de un sistema tal lo constituyen el cloruro de magnesio-cloruro de calcio-agua a 0°C, donde están presentes los hidratos $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ y $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$.

Bajo ciertas condiciones de temperatura aparecen en algunos sistemas no sólo los hidratos de un componente sino las sales anhidras. El diagrama de fases tiene entonces la apariencia de la figura 10–29. Ahora se obtienen tres curvas de saturación, una para cada fase, y dos puntos invariantes *F* y *G*. La solución del punto invariante *F* está en equilibrio con *D* y *B*, y cualquier mezcla dentro del área *DFB* dará las tres fases. Por otra parte, cualquier mezcla que queda dentro de *BGC* tiene a *B* y *C* en equilibrio con la solución en el punto invariante isotérmico *G*. Un diagrama análogo a la

figura 10–29 lo presenta el sistema sulfato de sodio-cloruro de sodio-agua, a 25°C. A esta temperatura aparecen como fases de saturación tanto Na_2SO_4 como el $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$.

Formación de sales dobles. Dos sales *B* y *C*, en vez de formar hidratos pueden reaccionar entre sí formando una sal doble de fórmula general B_nC_m. Cuando así sucede la composición de ésta, quedará sobre la línea *BC*, y la curva de saturación de la nueva fase sólida aparecerá en el triángulo de fases. En la figura 10–30 se muestra el diagrama correspondiente. El punto

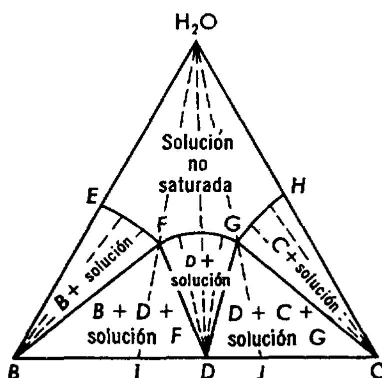


Figura 10–30. Formación de una sal doble.

D indica la composición de la sal doble, y la línea *FG* las composiciones saturadas de las soluciones con este compuesto. *F* y *G* son los dos puntos invariantes isotérmicos. La primera de estas soluciones está saturada con *B* y *D*, la segunda con *D* y *C*.

La estabilidad de la sal doble en presencia de agua depende de donde cae la composición de la sal a lo largo de *BC*. Si el punto *D* queda entre *I* y *J*, es posible preparar soluciones estables de la sal doble añadiéndole agua, como lo indica la línea *D*–H_2O, entonces se dice que la sal es de *saturación congruente*. Por otro lado, si la composición de dicha sal queda, bien sea a la izquierda de *I* o a la derecha de *J*, es imposible preparar una solución saturada de la sal en agua añadiendo ésta a *D*. Una línea trazada de *D* que queda entre *B* e *I* y va hasta el vértice de H_2O no tocará la curva *FG* y nos da una mezcla, bien sea dentro de las áreas *BDF* o *BEF*. Análogamente, para *D* entre *J* y *C* una línea hasta el punto del agua no toca *FG* y se formará bien sea una mezcla de *D*, *C* y una solución saturada *G*, o una mezcla de *C* y una solución saturada. En cualquier caso la sal doble lleva a cabo una descomposición total o parcial. Las sales que se comportan de esta manera se dice que son de *saturación incongruente*. Como un ejemplo de sal doble de saturación congruente se puede mencionar al $NH_4NO_3 \cdot AgNO_3$ en el sistema del nitrato de plata-nitrato de amonio-agua a 30°C.

Pero en el sistema nitrato de potasio-nitrato de plata-agua a la misma temperatura, la sal doble formada, $KNO_3 \cdot AgNO_3$, se descompone por adición de agua y es, por lo tanto, de saturación *incongruente*.

TIPO III. FORMACION DE COMPUESTOS TERNARIOS

En ciertos sistemas no sólo se forman compuestos binarios, sino también los ternarios que comprenden los tres componentes. La figura 10–31 muestra el diagrama de fases en el cual aparece un compuesto binario, el hidrato *E*, y el compuesto ternario *D*, constituido por *B*, *E*, y agua. Dentro del área *GHD* el compuesto *D* se halla en equilibrio con las soluciones saturadas a lo largo de *GH*, y puede recuperarse de éstas. *G* y *H* son los puntos inva-

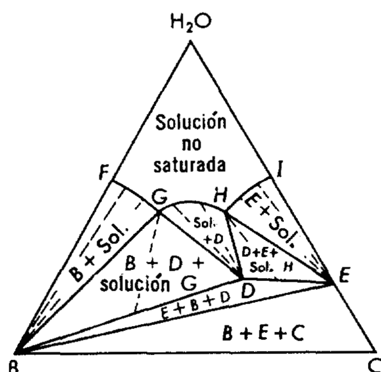


Figura 10–31. Formación de un compuesto ternario.

riantes isotérmicos. *G* está saturado con las mezclas de *B* y *D*, *H* con los sólidos *D* y *E*. Todas las mezclas son completamente sólidas debajo de las líneas *BD* y *DE*. Dentro del triángulo *BDE* las fases sólidas son *B*, *D* y *E*; pero una vez cruzada la línea *BE* para entrar en el área *BEC*, las fases sólidas son *B*, *E* y *C*.

El compuesto ternario *D* mostrado en la figura 10–31 evidentemente es del tipo de separación incongruente y se descompone por adición de agua. Podemos señalar como ejemplos de tales compuestos al $CaCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$ (tachidrita) en el sistema cloruro de calcio-cloruro de magnesio-agua a 25°C, y $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot H_2O$ en el sistema sulfato de magneso-sulfato de sodio-agua a la misma temperatura. Por otra parte, los compuestos ternarios tales como los alumbres cuya fórmula general es $B_2SO_4 \cdot C_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$, forman sales de saturación congruente que son estables en presencia de agua.

TIPO IV. FORMACION DE SOLUCIONES SOLIDAS

Cuando dos componentes sólidos *B* y *C* son completamente solubles entre sí, en la fase sólida se obtiene una serie de soluciones sólidas que varían en

composición desde *B* puro a *C* puro desde una solución de éstos en agua. Como bajo estas condiciones sólo aparecen dos fases en el sistema, la solución sólida y la líquida saturada, no se observa un punto de invariancia. La figura 10–32 muestra el diagrama de fases para tal sistema. En él la línea *DE* da las composiciones de las soluciones saturadas en equilibrio con las só-

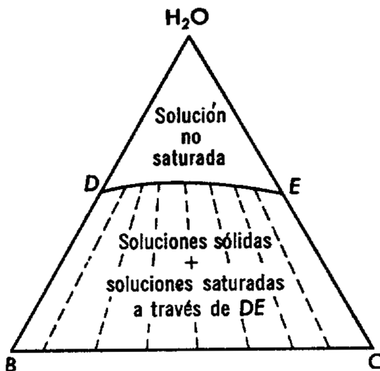


Figura 10–32. Formación de una solución sólida.

lidas de *B* y *C* de las composiciones mostradas por las diversas líneas de unión. En el área sobre *DE* sólo se obtienen soluciones no saturadas, debajo de esta línea se presentan dos fases, las soluciones saturadas a lo largo de *DE* y las sólidas en equilibrio con aquéllas.

TIPO V. MISCIBILIDAD PARCIAL DE LAS FASES SOLIDAS

Finalmente, la figura 10–33 muestra el diagrama de fases de un sistema en el cual las fases sólidas *B* y *C* son parcialmente solubles entre sí. Bajo estas condiciones resultan dos conjuntos de soluciones sólidas, el uno de *C*

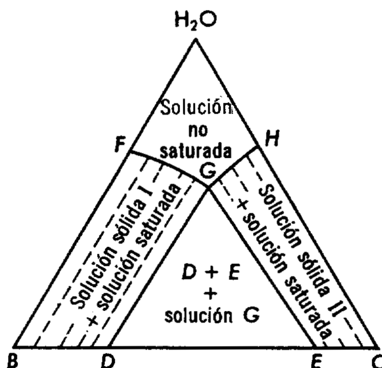


Figura 10–33. Miscibilidad parcial de las fases sólidas.

en *B*, oscilando entre los puntos *B* y *D*, y el otro de *B* en *C*, comprendido entre *E* y *C*. La línea *FG* da las composiciones de las soluciones saturadas en equilibrio con la primera serie y la *GH* las en equilibrio con la segunda.

Entre los puntos *D* y *E* las mezclas de *B* y *C* dan dos fases sólidas de las cuales una tiene la composición *D*, la otra *E*. *G* es un punto invariante isotérmico tal que cualquier composición global que queda dentro del área *DGE* produce esta solución, y dos sólidas *D* y *E* en equilibrio con ella.

EL DIAGRAMA DE FASES TRIDIMENSIONAL

Los diversos diagramas triangulares descritos hasta aquí son realmente secciones isotérmicas de una figura sólida que consiste de una base triangular equilátera, a lo largo de la cual se grafican las concentraciones, y el eje vertical da las temperaturas. Tal diagrama se construye por estudio de un sistema ternario dado a diversas temperaturas y adaptación posterior de las secciones isotérmicas en un modelo tridimensional. El resultado de esta clase de estudio para el sistema bismuto-estaño-plomo, se muestra esquemáticamente en la figura 10–34. Las relaciones en este sistema son las más simples encontradas, porque aquí sólo aparecen los componentes puros como fases sólidas.

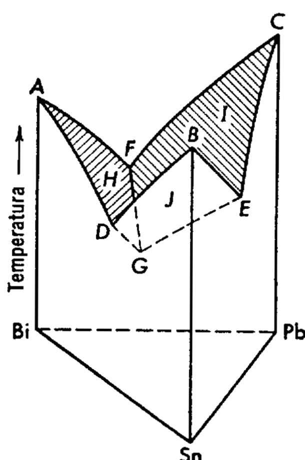


Figura 10–34. El sistema Bi-Sn-Pb a diversas temperaturas.

En la figura 10–34 *A*, *B*, *C* dan los puntos de fusión del bismuto, estaño y plomo, respectivamente. Cada cara del prisma indica a su vez el comportamiento de un sistema de dos componentes. Así la cara *ADB*-Sn-Bi muestra que el par binario bismuto-estaño da un diagrama del tipo eutéctico sencillo con el punto eutéctico en *D*. Análogamente, los puntos *E* y *F* muestran los eutécticos de los sistemas estaño-plomo y bismuto-plomo. Cuando el plomo se agrega al par binario bismuto-estaño, la posición del punto *D* cambia a lo largo de la línea DG de acuerdo con la cantidad de plomo añadido. De igual manera la adición de estaño a *F* cambia su posición según *FG*, y la adición de bismuto a *E* cambia este punto según la línea *EG*. Todas estas líneas intersectan eventualmente en *G*.

Las líneas *FG*, *DG* y *GE* dividen la superficie total del prisma en tres partes distintas *H*, *I* y *J*. A todas las temperaturas por encima de estas superficies existe solamente sustancia fundida. Tan pronto como se alcanza una superficie, sin embargo, comienza a separarse una fase sólida. Sobre *H* la fase sólida es el bismuto; sobre *I*, plomo; sobre *J*, estaño. Estas superficies representan, por esa razón, equilibrios bifásicos que comprenden a un componente puro y sustancia fundida. Como *FG* es la línea de intersección de la superficie *H*, que comprende un equilibrio entre el bismuto sólido y fundido, y la superficie *I*, que involucra plomo sólido y fundido, esta línea debe representar tres fases en equilibrio, que son: el bismuto, el plomo y la sustancia fundida. Por análogo razonamiento, se encuentran en equilibrio a lo largo de la línea *GE*, el estaño, el plomo y el fundido, y a lo largo de *DG* el bismuto, estaño y la sustancia fundida. Cuando estas líneas se juntan eventualmente en *G*, coexisten cuatro fases, tres sólidas y el fundido. Como para cuatro fases en equilibrio un sistema de tres componentes a presión constante posee cero grados de libertad, el punto *G* debe ser el punto invariante absoluto del sistema, que tiene lugar sólo a una temperatura fija y debe corresponder a una composición constante de los tres componentes. Para el sistema bismuto-estaño-plomo las coordenadas de *G* son 97°C y aproximadamente 51 por ciento de bismuto, 16 de estaño y 33 de plomo. Debajo de 97°C no hay fundido en el sistema y, por lo tanto, sólo coexisten tres fases sólidas.

REFERENCIAS

1. S. T. Bowden, *Phase Rule and Phase Reactions*, The Macmillan Company, Nueva York, 1939.
2. Findlay, Campbell y Smith, *The Phase Rule and Its Applications*, Dover Publications, Nueva York, 1951.
3. M. Hansen, *Der Aufbau der Zweistofflegierungen*, Julius Springer, Berlín, 1936.
4. *International Critical Tables*, McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1923, Vol. II.
5. J. S. Marsh, *Principles of Phase Diagrams*, McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1935.
6. Purdon y Slater, *Aqueous Solutions and Phase Diagrams*, Edward Arnold & Co., Londres, 1946.
7. J. E. Ricci, *The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, 1951.

PROBLEMAS

1. Señalar cuántos componentes hay en cada uno de los sistemas siguientes:

a) $H_2(g) + N_2(g)$
b) $NH_3(g)$
c) Una solución de $Ca(NO_3)_2$ en agua.
d) Una solución acuosa de $NaCl + Na_2SO_4$.
e) Una solución acuosa de $KCl + Na_2SO_4$. *Respuesta: a)* dos; *b)* uno.

2. ¿Cuántos grados de libertad poseerá cada uno de los sistemas enumerados en el problema 1?

3. ¿Cuántos grados de libertad tienen cada uno de los sistemas siguientes?:

a) El NaCl(s) en equilibrio con su solución saturada a 25°C y 1 atm de presión.
b) I_2(s) en equilibrio con su vapor.
c) I_2(s) en equilibrio con su vapor a 50°C.
d) HCl(g) y NH_3(g) en equilibrio con NH_4Cl(s) cuando el equilibrio se alcanza principiando con los gases únicamente.
e) HCl(g) y NH_3(g) en equilibrio con NH_4Cl(s) cuando el equilibrio se obtiene comenzando únicamente con el sólido.

4. *a)* En relación con la figura 10–3, descríbanse todos los cambios que tendrán lugar cuando el azufre se calienta *lentamente* a la presión P_1 desde el punto X a la temperatura T_1 al Y a la temperatura T_2. ¿Cuáles de los equilibrios hallados serán estables?
b) Describir los cambios que tienen lugar en el sistema cuando se pasa desde el punto X al Y si el azufre se calienta *rápidamente*. ¿Qué equilibrios de los que se establecen son estables?

5. De la información siguiente dibujar y rotular el diagrama de fases del CH_3COOH. *a)* El punto de fusión del sólido es 16.6°C bajo su propia presión de vapor de 9.1 mm; *b)* el CH_3COOH sólido existe en dos modificaciones, I y II, siendo ambas más densas que el líquido, y I es la modificación estable a presión baja; *c)* las fases I, II y el líquido se encuentran en equilibrio a 55.2°C bajo una presión de 2,000 atm; *d)* la temperatura de transición de I a II disminuye a medida que decrece la presión.

6. Supongamos que un sistema de un componente presenta una fase de gas, una de líquido y tres modificaciones sólidas. ¿Cuántos equilibrios de una, dos, tres y cuatro fases son posibles en el sistema?

7. Andrews [*J. Phys. Chem.*, 29, 1041 (1925)] da los datos siguientes para el sistema *o*-dinitrobenceno–*p*-dinitrobenceno:

% mol del compuesto para	Punto inicial de fusión, °C
100	173.5
90	167.7
80	161.2
70	154.5
60	146.1
50	136.6
40	125.2
30	111.7
20	104.0
10	110.6
0	116.9

Construir el diagrama de temperatura-composición del sistema, y determinar de ahí la temperatura eutéctica y composición.

8. Usando la gráfica construida en el problema anterior, hallar el porcentaje máximo de *p*-dinitrobenceno puro que se obtendrá por cristalización de las mezclas de los dos compuestos que contenían originalmente 95%, 75% y 45% del compuesto para. *Respuesta:* 98.4% para el primero.

9. Del diagrama de fases del sistema Cd-Bi dado en el texto, estimar la solubilidad del Cd en Bi a 200°C. *Respuesta:* 110.5 g/100 g de Bi.

10. El sistema *n*-heptano y 2,2,4-trimetilpentano presenta un punto eutéctico simple a −114.4°C que corresponde al 24% molar de *n*-heptano. [Smittenberg, Hoog y Henkes, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 17 (1938).] Determinar analíticamente el porcentaje molar máximo del último compuesto que se recupera por cristalización de mezclas de los dos compuestos que contienen 80, 90 y 95% de *n*-heptano.

11. En el sistema NaCl-H_2O se observa un eutéctico simple a −21.1°C para una solución que contiene el 23.3% en peso de cloruro de sodio, donde el $NaCl \cdot 2\,H_2O$ y el hielo cristalizan de la mezcla. A una composición del 27% en peso de NaCl y a −9°C existe un punto peritéctico donde el hidrato se descompone para formar cloruro de sodio anhidro. El coeficiente de temperatura de solubilidad del NaCl anhidro es muy pequeño y positivo. Hacer un esquema aproximado del sistema mostrando claramente las fases en equilibrio en las diversas áreas, y a lo largo de las diversas curvas del diagrama.

12. Usando la figura 10–7, dibujar e interpretar las curvas de enfriamiento que resultarían cuando se enfrían las sustancias fundidas que corresponden a los porcentajes molares de un 20, 40 y 60 de cloruro férrico.

13. Teniendo en cuenta la figura 10–9, establecer las condiciones de temperatura y composición que deben reunirse a fin de cristalizar en estado de pureza el compuesto $CaF_2 \cdot CaCl_2$ a partir del sistema CaF_2–$CaCl_2$.

14. Teniendo en cuenta la figura 10–11, explicar cómo se procedería para obtener una cantidad óptima de cristales puros de $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ desde una solución acuosa diluida de $MgSO_4$.

15. El sistema SO_3–H_2O exhibe puntos de fusión congruentes en las composiciones en peso de 68.96%, 81.63% y 89.89% de SO_3. ¿Cuáles son las fórmulas de los compuestos correspondientes? *Respuesta:* $H_2SO_4 \cdot H_2O$ en el primer caso.

16. Completar e interpretar el diagrama de fases de la figura 10–35, del sistema Al-Ni, explicando cuáles se encuentran en equilibrio bajo las diversas condiciones representadas por las áreas y curvas.

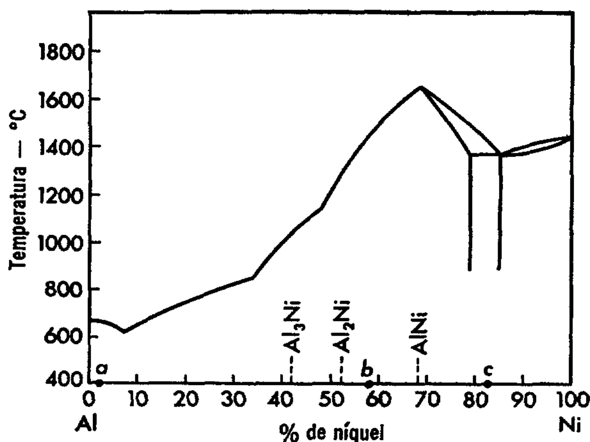


Figura 10–35.

17. En el problema precedente dibujar las curvas de enfriamiento que muestran la solidificación de las sustancias fundidas que tienen las composiciones *a, b* y *c*.

18. ¿Puede la adición de una pequeña cantidad de impureza a un compuesto puro disminuir siempre su punto de fusión? Explicar la respuesta.

19. El yodo se disuelve tanto en agua como en CCl_4, pero estos últimos son prácticamente inmiscibles entre sí. Aplicar la regla de las fases al sistema H_2O-CCl_4-I_2, y explicar qué variables deben especificarse a fin de determinar el estado del sistema.

20. Se dan los siguientes datos para el sistema agua-alcohol-benceno a 25°C. Las dos primeras columnas dan los porcentajes en peso del alcohol y benceno en una capa, mientras que la tercera columna da el porcentaje en peso de agua en la capa conjugada de éstas.

Capa I		Capa II
% C_6H_6	% C_2H_5OH	% H_2O
1.3	38.7	
9.2	50.8	
20.0	52.3	3.2
30.0	49.5	5.0
40.0	44.8	6.5
60.0	33.9	13.5
80.0	17.7	34.0
95.0	4.8	65.5

Construir el diagrama de fases del sistema, y trazar las líneas de unión.

21. Una solución acuosa contiene el 46% en peso del alcohol etílico. Usando el diagrama del problema precedente, hallar cuánto alcohol podría extraerse de 25 g de aquella solución con 100 g de C_6H_6. *Respuesta:* 5.05 g.

22. A. W. Francis [*J. Am. Chem. Soc.,* 76, 393 (1954)] obtuvo los datos siguientes de los sistemas ternarios nitrobenceno-metanol-isooctano a 20°C:

% en peso		% en peso	
Isooctano	Metanol	Isooctano	Metanol
30.4	69.6	23.8	0
36.5	53.8	27.6	3.7
40.0	46.1	35.1	7.4
48.7	32.0	47.0	7.5
50.3	28.8	51.6	7.0*
59.5	21.9*	55.2	6.4
84.4	9.8	68.3	3.2
92.5	7.5	76.2	0

* Punto de doblez.

Graficar estos datos e interpretar los resultados del diagrama de fases.

23. Mediante el diagrama obtenido en el problema anterior, describir los efectos que se producirán cuando:

a) Se agrega progresivamente isooctano a una mezcla 1:1 en peso de metanol y nitrobenceno.

b) Se adiciona nitrobenceno a una mezcla 1:1 en peso de nitrobenceno e isooctano.

c) Se adiciona metanol a una mezcla 1:1 en peso de nitrobenceno e isooctano.
d) Se adiciona una mezcla de 1:1 de nitrobenceno e isooctano a otra 1:1 de metanol e isooctano.

24. Se dan por Prutton, Brosheer y Maron [*J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1656 (1935)] los datos siguientes del sistema NH_4Cl-NH_4NO_3-H_2O a 25°C:

Solución saturada		Residuo húmedo	
% NH_4NO_3	% NH_4Cl	% NH_4NO_3	% NH_4Cl
67.73	0	—	—
66.27	2.00	88.20	0.79
64.73	3.82	88.00	1.34
62.24	5.58	90.25	1.65
61.68	6.97	87.65	2.28
53.49	11.08	23.31	62.22
36.99	15.80	13.63	66.29
19.05	21.81	7.09	72.75
0	28.33	—	—

Construir e interpretar el diagrama de fases del sistema, y determinar la composición ternaria. ¿Hay alguna evidencia de formación de hidrato o de una sal doble en este sistema?

25. Por medio de la gráfica construida en el problema anterior, determinar la recuperación teórica máxima de NH_4Cl de una mezcla de sal seca de NH_4Cl-NH_4NO_3 que contiene el 80% en peso de NH_4Cl. *Respuesta:* 96.1%

26. En el sistema KNO_3-$NaNO_3$-H_2O existe un punto ternario a 5°C en el cual las dos sales anhidras se encuentran en equilibrio con una solución saturada que contiene el 9.04% en peso de KNO_3 y el 41.01% de $NaNO_3$. Determinar analíticamente el peso máximo de KNO_3 puro que puede recogerse desde una mezcla salina que contiene 70 g de KNO_3 y 30 g de $NaNO_3$ por cristalización desde una solución acuosa al 5°C. *Respuesta:* 90.5%.

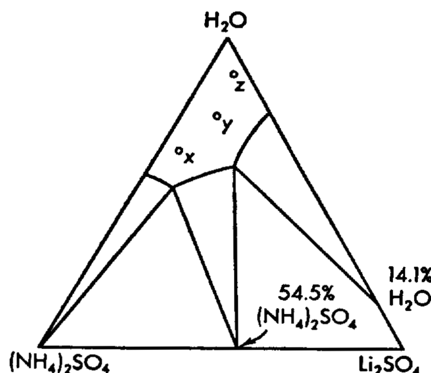


Figura 10–36.

27. Completar e interpretar el diagrama de fases, figura 10–36, del sistema $(NH_4)_2SO_4$-Li_2SO_4-H_2O a 25°C.

28. ¿En el diagrama del problema anterior, cuál será la composición de los primeros cristales formados por la evaporación del agua de soluciones de composición *x, y, z* a 25°C?

29. En condiciones adecuadas se forman a partir del sistema $Ba(OH)_2$-$NaOH$-H_2O los hidratos siguientes a 30°C: $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$, $Ba(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$, $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ y $NaOH \cdot H_2O$. Dibujar e interpretar el diagrama de fase de este sistema.

11

CONDUCTANCIA Y EQUILIBRIO IONICO

La electroquímica es una rama de la físico-química que trata de la interrelación de los fenómenos químicos y eléctricos, así como del estudio de las propiedades eléctricas de las soluciones de los electrólitos estableciendo una relación entre la acción química y eléctrica de tales sistemas.

Los fenómenos encontrados en electroquímica son de tal importancia teórica y práctica que tanto éste como el siguiente capítulo se dedicarán a una exposición de los diversos aspectos del problema.

LA LEY DE OHM Y LAS UNIDADES ELECTRICAS

La intensidad de una corriente eléctrica que pasa por un conductor, esto es, la cantidad de electricidad que fluye por segundo, viene determinada por la diferencia de potencial aplicado a través del mismo, y por la resistencia ofrecida por el conductor a la corriente. De acuerdo con la ley de Ohm, la relación entre estas cantidades está dada por

$$I = \frac{\mathcal{E}}{R} \tag{1}$$

donde I es la intensidad de la corriente que fluye por una resistencia R bajo un potencial aplicado $\mathcal{E}$. De esta ecuación resulta evidente que I es directamente proporcional a la diferencia de potencial e inversamente a la resistencia. Por una elección de unidades adecuada, la constante de proporcionalidad se hace igual a la unidad.

Las cantidades eléctricas se pueden expresar en *unidades electromagnéticas* (uem) del sistema cgs, que se basan en la ley de atracción o repulsión de los imanes; en *unidades electrostáticas* (ues), basadas en la ley de Coulomb sobre la fuerza de atracción de cargas eléctricas o bien en *unidades absolutas* derivadas de las uem. Desde el primero de enero de 1948, el Bureau of Standards de los Estados Unidos ha adoptado el último sistema como oficial en ese país.[1] Antes de esta fecha, el utilizado se conocía como sistema de unidades *internacional.*

En el sistema de unidades absoluto las de intensidad, potencial y resistencia respectivamente son el *amperio, voltio* y *ohmio* absolutos respectivamente. Los correspondientes en el sistema internacional son el *amperio, voltio* y *ohmio* internacionales. En este último sistema se define el amperio como la intensidad de una corriente tal que al pasar por una solución acuosa de nitrato de plata deposita 0.00111800 g de plata por segundo. El ohmio internacional se definió como la resistencia a 0°C de una columna de mercurio de sección transversal uniforme de 106.300 cm de longitud que contiene 14.4521 g de mercurio. De estas dos unidades y la ley de Ohm, se deduce inmediatamente que el voltio internacional es la diferencia de potencial requerida para hacer pasar una corriente de un amperio a través de una resistencia de 1 ohmio.

Según el sistema de elección, la unidad de cantidad de electricidad que resulta, bien es el *culombio* absoluto o internacional, que es la transportada por una corriente de un amperio en un segundo. Como la cantidad de electricidad que lleva una corriente debe ser igual a la velocidad de transporte multiplicada por el tiempo, la carga Q transportada por la corriente I en t segundos debe ser igual a

$$Q = It \tag{2}$$

culombios. Otra unidad de cantidad de electricidad que se emplea con frecuencia es el faradio, $\mathcal{F}$, que vale 96,490 culombios absolutos.

El trabajo eléctrico w efectuado cuando una corriente de intensidad I pasa durante t segundos por una resistencia a través de la cual existe una diferencia de potencial $\mathcal{E}$, está dado por la ley de Joule,

$$w = \mathcal{E}It = \mathcal{E}Q \tag{3}$$

donde w se expresa en *julios.* Este es la unidad de energía eléctrica definida como la cantidad de trabajo realizado por una corriente de 1 amperio circulando durante un segundo bajo una diferencia de potencial de 1 voltio. El trabajo en julios es fácilmente convertible en otras unidades de energía mediante las relaciones

$$1 \text{ julio (abs.)} = 1 \times 10^7 \text{ ergios} = 0.2390 \text{ cal} \tag{4}$$

[1] National Bureau of Standars Circular C 459 (1947).

Finalmente, la velocidad a la cual se realiza un trabajo por una corriente eléctrica se expresa en *vatios,* siendo éste el trabajo producido por un julio en un segundo, y es obviamente una unidad de potencia eléctrica. De la ecuación (3), la potencia en vatios p de una corriente es

$$p = \mathcal{E}I = \frac{\mathcal{E}Q}{t} \qquad (5)$$

Una unidad mayor de potencia es el kilovatio, que vale 1 000 vatios.

La tabla 11–1 señala relaciones de magnitud entre las unidades eléctricas en los diversos sistemas. Como la diferencia entre los valores de las unidades para una cantidad dada en los sistemas internacional y absoluto, generalmente es despreciable a nuestros fines, no se hará ninguna distinción de ellos excepto cuando sea necesario.

TABLA 11–1. Comparación de las unidades eléctricas en varios sistemas (Cada cantidad en la primera columna es igual a todas las restantes situadas sobre la misma línea)

Absoluto	Internacional	Electromagnético (uem cgs)	Electrostático (ues cgs)
1 voltio	0.999670 voltios	1×10^8	$1/300$
1 amperio	1.000165 amperios	1×10^{-1}	2.9978×10^9
1 ohmio	0.999505 ohmios	1×10^9	$1/9 \times 10^{-11}$
1 culombio	1.000165 culombios	1×10^{-1}	2.9978×10^9
1 vatio	0.999835 vatios	1×10^7	0.9993×10^7
1 julio	0.999835 julios	1×10^7	0.9993×10^7

CONDUCCION ELECTROLITICA

El flujo de electricidad por un conductor involucra una transferencia de electrones desde un punto de potencial más negativo a otro de menor negatividad. Sin embargo, el mecanismo de transferencia no es siempre igual. En los conductores *electrónicos,* como los metales sólidos o fundidos y ciertas sales sólidas (sulfuro cúprico, sulfuro de cadmio), la conducción tiene lugar por emigración directa de los electrones a través del conductor bajo la influencia de un potencial aplicado. Aquí los átomos o iones que componen al conductor no intervienen en el proceso y, excepto por la vibración respecto de sus posiciones medias de equilibrio, permanecen en sus lugares. Por otra parte, en los conductores *electrolíticos,* que incluyen soluciones de electrólitos fuertes y débiles, sales fundidas, y también algunas sales sólidas tales como el cloruro de sodio y el nitrato de plata, la transferencia electrónica tiene lugar por *migración iónica,* positiva y negativa, hacia

los electrodos. Esa migración involucra no sólo una transferencia de electricidad sino también el transporte de materia de una parte a otra del conductor. Además, el flujo de corriente en los conductores electrolíticos va siempre acompañada de cambios químicos en los electrodos que son muy característicos y específicos de las sustancias que componen el conductor y los electrodos. Finalmente, mientras la resistencia de los conductores electrónicos se incrementa con la temperatura, la de los electrolíticos disminuye siempre que aumenta aquélla.

El mecanismo por el cual una corriente eléctrica pasa por una solución se comprende mejor con un ejemplo específico. Con este fin consideremos una celda, figura 11–1, compuesta de electrodos inertes, en este caso platino, conectados a una fuente de corriente *B* y sumergidos en una solución acuosa de cloruro de sodio. El electrodo *C*, conectado al lado negativo de *B*, se denomina *cátodo*, y es aquél por el cual entran los electrones a la solución

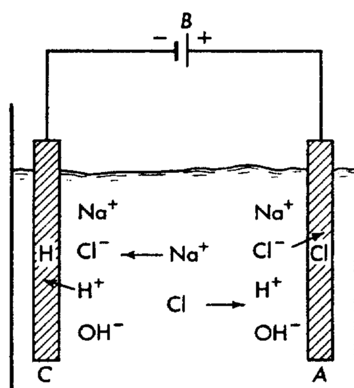
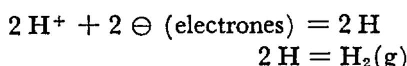


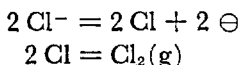
Figura 11–1. Conducción electrolítica.

procedentes de *B*, por ejemplo, una batería. Al mismo tiempo, el electrodo *A*, conectado al lado positivo de la batería se denomina *ánodo*, por el cual salen los electrodos de la solución y regresan a *B*. En la solución tenemos iones cloro y sodio, y también alguno de hidrógeno y oxhidrilo debidos a la ionización muy ligera del agua. Ahora bien, cuando el circuito se cierra y pasa la corriente por la solución, se encuentra que el gas cloro escapa en el ánodo y el hidrógeno en el cátodo, mientras que se forma hidróxido de sodio en la solución inmediatamente próxima al cátodo. La explicación de todos estos cambios es la siguiente: Los electrones entran en la solución por el cátodo *C* y al combinarse con los iones hidrógeno forman el elemento monoatómico. Entonces se combinan dos átomos de hidrógeno formando una molécula de gas que escapa del electrodo. Las reacciones que tienen lugar pueden representarse así:



$$2\,H^+ + 2\,\ominus\ (\text{electrones}) = 2\,H$$
$$2\,H = H_2(g)$$

Los electrones abandonan la solución en el ánodo, por descarga de los iones cloro y cada uno de éstos produce un electrón convirtiéndose en un átomo de cloro. Los electrones liberados de esta manera fluyen por el circuito externo desde el electrodo a la fuente de potencial, mientras que los átomos de cloro se combinan entre sí para formar cloro gaseoso que escapa. Aquí las reacciones son:



$$2\,Cl^- = 2\,Cl + 2\,\ominus$$
$$2\,Cl = Cl_2(g)$$

Vemos, pues, que los electrones desaparecen en el cátodo para formar una molécula de hidrógeno, y simultáneamente otros dos se forman en el ánodo por los iones cloro al formar una molécula de cloro. El resultado neto es una transferencia de dos electrones desde el cátodo al ánodo.

Al cerrar el circuito, los iones negativos o *aniones,* emigran hacia el ánodo, mientras que los positivos o *cationes* van hacia el cátodo. Como estas partículas están cargadas, su movimiento constituye una corriente eléctrica. Los aniones se mueven hacia el ánodo y de aquí que los electrones son transportados por estos iones desde el cátodo. De nuevo, como el transporte de electricidad positiva hacia la *izquierda* puede considerarse un flujo de electricidad negativa hacia la *derecha,* la migración de los cationes hacia el cátodo es equivalente al flujo de electrones en dirección opuesta. En consecuencia, el resultado neto de la migración es un desplazamiento de los electrones por la solución en la dirección de la corriente, y cada ion transporta una parte de la corriente total de electricidad a través de la solución.

La formación del hidróxido de sodio en la porción catódica de la celda se comprende cuando recordamos que de esta parte de la solución los iones hidrógeno han sido removidos por descarga en los electrodos, dejando en solución un exceso de iones oxhidrilo. Como éstos no tienen existencia independiente de los positivos, los iones de sodio emigran al compartimiento catódico en cantidad suficiente para dar una solución eléctricamente neutra. Cuando esta solución de iones de sodio y oxhidrilos se evapora, se obtiene hidróxido de sodio.

El proceso del paso de corriente por un conductor electrolítico con todos los cambios químicos y migratorios asociados, se denomina *electrólisis.*

De la discusión anterior se deduce que el mecanismo de la electrólisis se resume estableciendo que : *a)* los electrones entran y salen de la solución a consecuencia de los cambios químicos que se efectúan en los electrodos, y *b)* los electrones pasan por la solución debido a la emigración iónica, y lo hacen de manera que entran tantos como salen.

LEYES DE FARADAY DE LA ELECTROLISIS

La reacción química durante la electrólisis en el ánodo no es siempre una deposición iónica, sino que a veces es una reacción de oxidación tal como el paso de los iones ferrosos a férricos. De manera similar, la reacción en el cátodo puede ser de reducción, según las circunstancias como acontece con el yodo que se transforma en iones yodo, o el ion estánnico al reducirse a estannoso. De todas formas, Michael Faraday encontró que *la masa de una sustancia involucrada en la reacción de cualquier electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por la solución*, enunciado que constituye *la primera ley de Faraday* de la electrólisis, y que experimentalmente se cumple con toda exactitud con tal que el paso de corriente tenga lugar sólo por conducción. Se aplica tanto a electrólitos fundidos, como a soluciones de éstos y es independiente de la temperatura, presión, o naturaleza del solvente si éste es capaz de promover la ionización del soluto.

De la primera ley se calcula fácilmente la cantidad de electricidad necesaria para depositar un peso equivalente de plata. Un culombio absoluto deposita 0.00111797 g de plata, cantidad proporcional a la de la electricidad; por tanto, el número de culombios necesarios para depositar el peso atómico de la plata, será:

$$\frac{107.870}{0.00111797} = 96{,}487 \text{ culombios absolutos}$$

La pregunta que surge inmediatamente es: ¿Qué masa de otras sustancias depositará esta cantidad de electricidad? Si se conectan dos celdas, una compuesta de electrodos de plata en nitrato de plata, y la otra de electrodos de cobre en sulfato de cobre y se conectan en serie, toda la corriente que pasa por la primera lo hace también por la segunda. Con este dispositivo se observa que el peso de cobre depositado es 0.0003293 g. Por esa razón la cantidad de electricidad necesaria para depositar el peso atómico del cobre, 63.54 g, es

$$\frac{63.54}{0.0003293} = 193{,}000 = 2(96{,}500) \text{ culombios}$$

Sin embargo, el cobre es divalente y su equivalente es 63.54/2 g. En consecuencia, depositar *un equivalente* de cobre exige sólo la mitad de la cantidad señalada antes; es decir, 96,500 culombios.

A partir de una serie de experimentos Faraday estableció su *segunda ley* de la electrólisis, según la cual *las masas de diferentes sustancias producidas por el paso de una corriente son directamente proporcionales a sus pesos*

equivalentes. También se puede establecer esta ley de otra manera diciendo que la *misma cantidad de electricidad producirá cantidades equivalentes químicamente de todas las sustancias* que resultan de este proceso. Más aún, como 96,487 culombios dan un equivalente de plata, una consecuencia directa de la segunda ley de Faraday es que *durante la electrólisis,* 96,487 *culombios de electricidad darán un peso equivalente de cualquier sustancia,* cantidad que se conoce como faradio (símbolo, $\mathcal{F}$) y que en los cálculos ordinarios se considera igual a 96,500 culombios.

Es esencial tener en cuenta que un faradio producirá un equivalente de *cada* uno de los productos primarios de la electrólisis, es decir, de uno de los formados directamente por la corriente y no por subsecuente acción química, pues en este último caso no tienen vigencia las leyes de Faraday. Por ejemplo, 1 faradio que pasa por una celda de cloruro sódico produce un equivalente de cloro, hidrógeno e hidróxido de sodio. Estos son los productos primarios de la electrólisis. Sin embargo, puede suceder que el cloro se difunda en el compartimiento catódico y reaccione con el hidróxido de sodio formando así hipoclorito y clorato sódico, entonces las cantidades de éstos no dependerán de la de electricidad que ha circulado por la celda, sino de las condiciones de operación. De hecho, es posible evitar la formación de estos productos *secundarios* si se pone el debido cuidado, pero no sucede así con los primarios.

Al aplicar las leyes de Faraday, el peso de los productos primarios formados por cualquier proceso electrolítico se calcula fácilmente conociendo la intensidad de la corriente y su tiempo de circulación. Así, supongamos que se electroliza una solución de nitrato de plata entre dos electrodos de plata con una corriente de 0.20 amperios fluyendo durante 30 minutos. La cantidad de electricidad que pasa por la celda es $0.2 \times 30 \times 60 = 360$ culombios, y de aquí que el peso de plata depositada es 360/96,500 equivalentes, o

$$\frac{107.87 \times 360}{96{,}500} = 0.4024 \text{ g}$$

De igual manera que la primera ley de la electrólisis, la segunda se mantiene muy rígidamente para electrólitos, tanto fundidos como en solución. Su validez es de nuevo independiente de la temperatura, presión y naturaleza del solvente. La razón para la exactitud de estas leyes, así como una apreciación de su significado se obtiene mediante un cálculo sencillo. La carga de un electrón es igual a 1.602×10^{-19} culombios absolutos de electricidad. En consecuencia, el número de electrones por faradio es

$$\frac{96{,}487}{1.602 \times 10^{-19}} = 6.023 \times 10^{23} \text{ electrones}$$

exactamente el número de Avogadro. De aquí que un faradio está asociado con 6.023×10^{23} partículas de carga unitaria, o, en general, con un equiva-

lente de una sustancia. Un equivalente de iones positivos tiene una deficiencia de este número de electrones, mientras que uno de iones negativos lo tiene en exceso. Cuando pasa 1 faradio por una solución, se remueve el número de Avogadro de electrones del cátodo por reducción de un equivalente de sustancia, y se donan al ánodo ese mismo número como consecuencia de alguna oxidación. El equivalente al número de Avogadro de electrones se transporta por migración de iones positivos y negativos a sus respectivos electrodos a través de la solución. Por este procedimiento, el proceso entero de electrólisis se convierte en sí mismo a uno de transporte de un número dado de electrones a través del electrólito conductor. Puesto que un número de electrones no depende de la presión, temperatura, u otros factores, tampoco lo deberá hacer el proceso electrolítico, como en efecto sucede.

Puesto que las leyes de Faraday se obedecen tan rígidamente, pueden emplearse para determinar la cantidad de electricidad que pasa por un conductor al observar los cambios químicos producidos por el paso de una misma corriente por una celda electrolítica, y cuando ésta se construye con dicho propósito, se denomina *culombímetro.* Este se coloca en el circuito en serie con otro aparato cualquiera y se deja trabajar tanto tiempo como la corriente está pasando, luego se remueve, y los cambios producidos por la corriente se determinan por algún procedimiento adecuado.

El culombímetro de plata se emplea comúnmente en trabajos de precisión, y consta de una cápsula que sirve de cátodo y recipiente y su ánodo es de plata. El electrólito es una solución acuosa de nitrato de plata purificada. Antes de la operación se pesa la cápsula y monta la celda. Después de realizada la electrólisis se decanta el electrólito cuidadosamente, se lava asimismo el precipitado de plata sobre la cápsula con agua destilada y ambos se pesan juntos después de secos. Del aumento de peso se deduce, entonces, la cantidad de electricidad que pasa por el culombímetro. Si se tiene cuidado, estos aparatos proporcionan una exactitud mejor que 0.05 por ciento en sus mediciones.

El culombímetro de yodo[2] también da una gran precisión; en él, se desprende yodo desde una solución de yoduro de potasio al pasar una corriente que se valora por titulación con tiosulfato sódico o ácido arsenioso. Cuando no se necesita mayor precisión se emplean los culombímetros de cobre que consisten de electrodos de cobre en una solución de sulfato de cobre, donde este elemento se determina por peso.

TRANSFERENCIA Y NUMEROS DE TRANSFERENCIA

Aunque la corriente se transporta a través de una solución por migración de iones positivos y negativos, la fracción de corriente total transportada

[2]Para detalles de éste y otros culombímetros véase el libro de MacInnes señalado al final de este capítulo.

por cada uno no es necesariamente igual. Así, en soluciones diluidas de sulfato de magnesio, este ion lleva aproximadamente un 0.38 de la corriente total, mientras que el ion sulfato acarrea el resto, esto es, 0.62. Análogamente, en las soluciones diluidas de ácido nítrico el ion nitrato transporta sólo 0.16 de la carga total y el ion hidrógeno el 0.84 restante. Los iones sulfato e hidrógeno transportan la fracción mayor de corriente porque se mueven con mayor velocidad que los restantes iones presentes. Si lo hicieran con igual velocidad transportarían la misma cantidad total de electricidad. En general no sucede así y, en un cierto período, el más veloz pasará por un plano determinado cualquiera en una mayor proporción y realizará también un porcentaje mayor de trabajo en el transporte de corriente.

La relación cuantitativa entre la fracción de corriente conducida por un ion y su velocidad se establece de la manera siguiente. Consideremos dos placas paralelas con una separación de d cm, figura 11–2, a través de

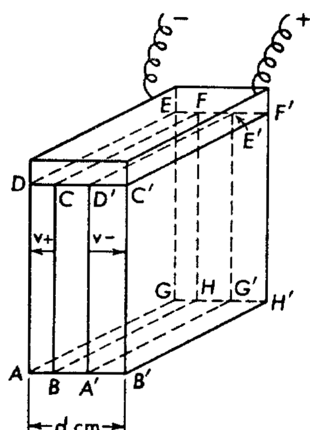


Figura 11–2. Relación entre la corriente y las velocidades iónicas.

las cuales se aplica un potencial $\mathcal{E}$, y entre ellas existe un volumen de electrólito dado. Designamos a la velocidad promedio del catión en esta solución por v_+ cm/seg, la carga del ion por z_+ y el número de iones de esta naturaleza por n_+. De manera análoga, sean v_-, z_- y n_- la velocidad, carga y número de aniones. Entonces la cantidad de electricidad transportada por el catión en 1 seg, es decir, la corriente debida al catión, será toda la electricidad poseída por los cationes situados a una distancia menor que v_+ del plato negativo o, con otras palabras, todos aquellos contenidos en el volumen $ABCDEFGH$. El número de ellos está dado por la fracción v_+/d de un total n_+v_+/d.

Como la carga de cada ion es z_+, y la cantidad de electricidad asociada por unidad de carga es e, la corriente transportada por los iones positivos debe ser

$$I_+ = \frac{n_+ v_+ z_+ e}{d} \tag{6}$$

De manera análoga, la corriente que llevan los aniones a la placa positiva, es la que corresponde a toda la electricidad que poseen los aniones en el volumen $A'B'C'D'E'F'G'H'$; esto es,

$$I_- = \frac{n_- v_- z_- e}{d} \tag{7}$$

En consecuencia, la corriente total transportada por ambos iones es

$$I = I_+ + I_- = \frac{n_+ v_+ z_+ e + n_- v_- z_- e}{d} \tag{8}$$

Pero la condición de electroneutralidad de la solución exige que la carga total de los cationes debe ser igual a la de los aniones, o sea

$$n_+ z_+ = n_- z_- \tag{9}$$

Por esa razón,

$$\begin{aligned} I &= \frac{n_+ z_+ e v_+ + n_+ z_+ e v_-}{d} \\ &= \frac{n_+ z_+ e (v_+ + v_-)}{d} \end{aligned} \tag{10}$$

De las ecuaciones (6) y (10), la fracción de corriente total transportada por los cationes t_+, se deduce que vale

$$\begin{aligned} t_+ &= \frac{I_+}{I} = \frac{n_+ v_+ z_+ e}{n_+ z_+ e (v_+ + v_-)} \\ &= \left(\frac{v_+}{v_+ + v_-}\right) \end{aligned} \tag{11}$$

mientras que la fracción de corriente conducida por los aniones, t_-, se deduce de las ecuaciones (7) y (10) que, es

$$\begin{aligned} t_- &= \frac{I_-}{I} = \frac{n_- v_- z_- e}{n_+ z_+ e (v_+ + v_-)} = \frac{n_+ z_+ e v_-}{n_+ z_+ e (v_+ + v_-)} \\ &= \left(\frac{v_-}{v_+ + v_-}\right) \end{aligned} \tag{12}$$

donde t_+ y t_- son los *números de transporte* o *transferencia* del catión y anión, respectivamente. Estos números dan la fracción de corriente total transportada por un ion dado en una solución. Al dividir la ecuación (11) por (12) vemos que

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{v_+}{v_-} \tag{13}$$

de aquí que los números de transporte de los iones, y las fracciones de la corriente total que llevan, son directamente proporcionales a sus velocidades

absolutas, que cuando se igualan, $t_+ = t_-$, ambos iones contribuyen lo mismo en la conducción. Cuando no son iguales t_+ y t_-, ambos iones transportan proporciones diferentes de la corriente total. De cualquier manera, como entre los dos iones se conduce toda corriente, la suma de los dos números de transferencia debe ser la unidad; esto es,

$$t_+ + t_- = 1 \tag{14}$$

REGLA DE HITTORF

Como resultado del paso de la corriente por una solución, los cambios de concentración relacionados con la velocidad de los iones suceden en la proximidad de los electrodos. Para comprender la naturaleza de estos cambios y su dependencia con las velocidades iónicas, consideremos la celda rotulada I en la figura 11–3. Consideremos que esta celda está dividida por los planos imaginarios *AA'* y *BB'* en tres compartimientos: el ánodo, centro y cátodo, y supongamos además que cada compartimiento contiene

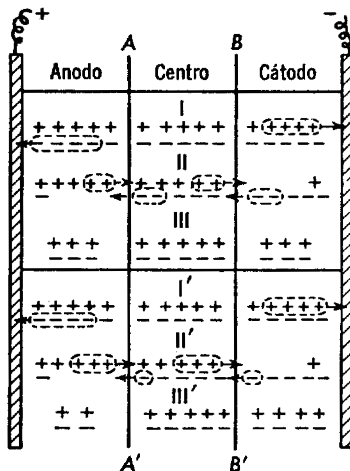


Figura 11–3. Cambios de concentración debidos a la transferencia.

cinco equivalentes de iones positivos e igual número de negativos, y que las velocidades de los dos iones son iguales. Ahora bien, si se hace pasar cuatro faradios de electricidad por la celda, cuatro equivalentes de iones positivos en el compartimiento catódico aceptarán electrones depositándose. De igual manera cuatro equivalentes de iones negativos en el compartimiento anódico cederán sus electrones al ánodo y se depositarán también. El resultado de estos cambios se encuentra resumido en II, pero mientras suceden estos cambios en los electrodos, los iones migran a través de la solución, y como en este caso se mueven con la misma velocidad, cada uno de ellos

transportará la mitad de la corriente; es decir, los cationes deben transportar 2 faradios de electricidad de izquierda a derecha y los aniones esa misma cantidad en sentido contrario. En consecuencia, dos equivalentes de iones positivos deben moverse del compartimiento anódico hacia el centro, y el mismo número desde el centro al catódico. Simultáneamente, dos equivalentes de iones negativos se desplazarán del compartimiento catódico hacia el centro, y también dos de ellos desde el centro al interior del anódico. Si adicionamos estas migraciones a los cambios en los electrodos, el resultado final es III, de donde es evidente que la concentración en la división central quedó inafectada por el paso de la corriente. Por otro lado, las concentraciones en el compartimiento catódico y anódico han disminuido, pero el decrecimiento que es de dos equivalentes, es el *mismo* para ambos.

Sin embargo, la situación es diferente cuando las velocidades de los iones no son iguales. Las partes I′, II′, III′ de la figura 11-3 ilustran lo que sucede cuando la velocidad del catión es tres veces la del anión siendo de nuevo la cantidad de electricidad de 4 faradios. Como antes, se depositan en los electrodos 4 equivalentes, pero como cada catión lleva tres veces la corriente de un anión, deben emigrar tres equivalentes de iones positivos desde el ánodo hasta el centro, y desde el centro a la división catódica. Al mismo tiempo, sólo un equivalente de los aniones abandona la sección catódica, y únicamente un equivalente también deja el centro por el compartimiento anódico. De III′, donde se da el estado final de la celda, se observa que no hay cambio de nuevo en la concentración en la división central. Más aún, como antes, existen variaciones de concentración en los dos electrodos, pero en esta ocasión no son iguales. En efecto, el compartimiento anódico ha experimentado una variación de concentración igual a tres veces el del cátodo. Si repetimos el argumento anterior para las diversas velocidades iónicas, se observa que los cambios de concentración en los electrodos como resultado de la electrólisis serán iguales únicamente cuando las velocidades iónicas son iguales. Cuando son diferentes, también lo son las variaciones de concentración en los electrodos.

Una inspección de la figura 11–3 revela, además, que en el caso de velocidades *iguales*, la pérdida de concentración catiónica a causa de la emigración desde el compartimiento anódico es la misma que la de la concentración aniónica por emigración desde la región catódica. Por otra parte, cuando $v_+ : v_- = 3:1$, la disminución de concentración de cationes desde el compartimiento anódico, a causa de la emigración, es *tres veces* al de los aniones a partir de la sección catódica. Este paralelismo entre la disminución de la concentración debida a la emigración y la velocidad del ion responsable de la misma conduce a la *regla de Hittorf;* esto es,

$$\frac{\text{Pérdida de equivalentes catiónicos en el ánodo por migración}}{\text{Pérdida de equiv. aniónicos en el cátodo por migración}} = \frac{v_+}{v_-} = \frac{t_+}{t_-} \qquad \textbf{(15)}$$

Como la corriente total que cruza la celda, expresada en equivalentes, es proporcional a $t_+ + t_- = 1$, las consecuencias directas de esta regla son las proposiciones siguientes:

$$\frac{\text{Pérdida de equiv. catiónicos en el ánodo por emigración}}{\text{Equivalentes de corriente circulada}} = \frac{t_+}{1} = t_+ \qquad (16)$$

$$\frac{\text{Pérdida de equiv. aniónicos en el cátodo por emigración}}{\text{Equivalentes de corriente circulada}} = \frac{t_-}{1} = t_- \qquad (17)$$

DETERMINACION DE NUMEROS DE TRANSFERENCIA

Experimentalmente se determinan por tres procedimientos distintos: *a)* el *método de Hittorf,* basado en la observación de los cambios de concentración alrededor de los electrodos por migración; *b)* el *método de la frontera móvil,* y *c)* por *medición de fuerzas electromotrices.* Aquí describiremos los dos primeros procedimientos. La figura 11–4 nos muestra un dispositivo típico para la determinación de números de transferencia por el método de Hittorf. El aparato consta de una celda de transporte *A,* en serie con un culombímetro de plata *C,* conectados ambos en serie a una batería *B* mediante una resistencia variable *R.* El miliamperímetro *M* en el circuito

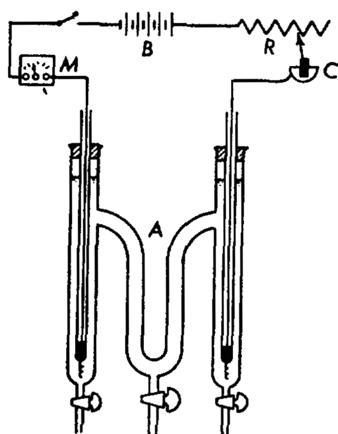


Figura 11–4. Aparato de transferencia por el método de Hittorf.

permite el ajuste de la corriente a un valor cualquiera deseado y hace posible una estimación burda de la cantidad de electricidad que ha circulado por la celda. Esta se llena con el electrólito a investigar y se hace pasar la corriente suficiente tiempo para producir un cambio apreciable de concentración alrededor de los electrodos. Se detiene el paso de corriente, se extrae la solución desde uno o ambos compartimientos electródicos, se pesan y analizan. La cantidad de electricidad que pasa por la celda se obtiene a

partir del incremento de peso del cátodo en el culombímetro. Si conocemos la concentración original, podemos olvidar la solución del compartimiento central o analizarlo para ver si ha tenido lugar alguna difusión. Si se desconoce, hay que analizar la sección central después de su drenaje y peso, a fin de hallar la composición original de la solución. El ejemplo siguiente ilustra las etapas de un cálculo típico de los números de transporte a partir de los datos observados, y está basado en la suposición usual de considerar que emigran únicamente los iones, pero no el agua.

EJEMPLO: Para determinar los números de transporte de los iones en una solución 0.200 molal de sulfato de cobre, se llenó la celda con la solución y electrolizó entre dos electrodos de cobre durante algún tiempo. La solución catódica de la celda pesaba 36.4340 g y contenía 0.4415 g de cobre. Además, el cátodo en el culombímetro mostró un incremento de peso de 0.0405 g debidos al depósito de plata. De estos datos se desea calcular los números de transferencia de los iones cobre y sulfato.

Los 36.4340 g de la solución final catódica contenían 0.4415 g de cobre, que corresponden a $0.4415 \times CuSO_4/Cu = 1.1090$ g de sulfato de cobre. El peso del agua de esta solución era de $36.4340 - 1.1090 = 35.3250$ g. Ahora bien, como antes de la electrólisis la solución era 0.2000 molal, cada gramo de agua estaba asociado con $0.2000 \times CuSO_4/1\,000$ g de sal. Por lo tanto, los 35.3250 g de agua tenían asociados con ellos inicialmente

$$35.3250\left(0.2000 \times \frac{CuSO_4}{1000}\right) = \frac{35.3250 \times 0.2000 \times 159.60}{1000}$$
$$= 1.1276 \text{ g } CuSO_4$$

La pérdida de peso de sulfato de cobre en el compartimiento catódico es igual a $1.1276 - 1.1090 = 0.0186$ g, o sea, $2 \times 0.0186/159.60 = 0.000233$ equivalentes.

La corriente total que ha circulado por la celda viene dada por los 0.0405 g de plata depositados, esto es, $0.0405/107.87 = 0.000375$ equivalentes. En consecuencia, la pérdida de sulfato de cobre debida a la deposición del cobre en el cátodo debía contener este número de equivalentes. Pero la pérdida fue 0.000233, y la diferencia $0.000375 - 0.000233 = 0.000142$ equivalentes han emigrado dentro de esta división. Como el ion que se dirige hacia el cátodo es el Cu^{++}, este número de equivalentes deben haber sido conducidos por este ion y, en consecuencia, su número de transporte es

$$t_{Cu^{++}} = \frac{0.000142}{0.000375} = 0.379$$

mientras que el del SO_4^{--} vale

$$t_{SO_4^{--}} = 1 - 0.379 = 0.621$$

Podría haberse obtenido una comprobación de estos valores al analizar la solución anódica y calcular después los números de transporte a partir de aquélla. En relación a esto se recordará que el cobre se disuelve en el ánodo y, por lo tanto, debería haberse observado un incremento real en la concentración de dicho elemento. Sin embargo, a causa de la migración iónica fuera del compartimiento, el incremento no resultará tan grande como cabe anticipar de la electricidad que ha circulado por la celda.

En el método de frontera móvil el movimiento de los iones bajo la influencia de un potencial aplicado se observa directamente en vez de proceder a calcularlo a partir de los cambios en los electrodos. Para comprender el principio de este método, consideremos específicamente la determinación de los números de transferencia de los iones hidrógeno en ácido clorhídrico. El aparato requerido, figura 11–5, es análogo al del método de Hittorf si se

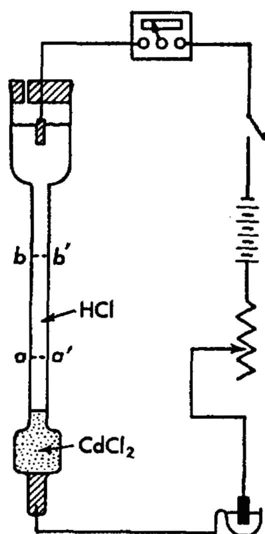


Figura 11–5. Números de transferencia por el método de la frontera móvil.

exceptúa la celda. Esta vez, la celda consta de un tubo dispuesto verticalmente y lleno con cloruro de cadmio y ácido en la forma mostrada, de manera que hay entre ambos una frontera muy marcada. El cátodo, inserto en la parte superior, es un alambre de platino, mientras que el ánodo en el fondo es una barrita de cadmio metálico. Cuando se hace pasar corriente, los iones hidrógeno emigran hacia arriba a través de la celda, y los de cadmio reemplazan su lugar, con lo cual, la frontera entre las dos soluciones se desplaza hacia la parte superior también. Si tenemos en cuenta el volumen el cadmio se disuelve en el ánodo, el hidrógeno se desprende en el cátodo, recorrido por la frontera móvil para cierta cantidad de electricidad que ha pasado por la celda, es posible calcular el número de transporte del ion hidrógeno de la siguiente manera:

Supongamos que el volumen recorrido por la frontera en movimiento es V cc, cuando pasa de aa' hasta bb' al circular Q faradios de electricidad medidos con un culombímetro. Entonces, si la concentración del ácido es de C equivalentes por litro, el número de equivalentes de ácido transportados hacia el cátodo por la corriente es $V \times C/1{,}000$ y este transporte lo hacen los iones hidrógeno, y como la corriente total conducida es de Q equivalentes, el número de transporte del ion hidrógeno, t_+, está dado por

$$t_+ = \frac{V \times C}{1000\,Q} \tag{18}$$

Aunque así como se describe este método parece simple, en realidad deben cumplirse ciertas condiciones al elegir las soluciones a emplear en conexión con lo que se estudia, siendo necesario aplicar algunas correcciones. El estudiante encontrará una discusión detallada de este procedimiento en las obras de MacInnes,[3] que junto con Longsworth, han hecho valiosas contribuciones en la técnica y precisión de este método.

En la tabla 11-2 se dan los números de transferencia de los cationes

TABLA 11-2. Números de transferencia de los cationes

	Temp. (°C)	Concentración (equivalentes por litro) 0.005	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00
HCl	0	0.847	0.846	0.844	0.839	0.834	—	—	—
	18	0.832	0.833	0.833	0.834	0.835	0.837	0.840	0.844
	25	—	0.825	0.827	0.829	0.831	0.834	—	—
HNO_3	20	0.839	0.840	0.841	0.844	—	—	—	—
H_2SO_4	20	—	—	0.822	0.822	0.822	0.820	0.816	0.812
NH_4Cl	25	—	0.491	0.491	0.491	0.491	0.491	—	—
$AgNO_3$	25	—	0.465	0.465	0.466	0.468	—	—	—
LiCl	25	—	0.329	0.326	0.321	0.317	0.311	0.300	0.287
KCl	25	0.490	0.490	0.490	0.490	0.490	0.489	0.489	0.488
	30	0.498	0.498	0.498	0.498	0.497	0.496	—	—
NaCl	25	—	0.392	0.390	0.388	0.385	0.382	—	—
NaOH	25	—	0.203	—	0.189	0.183	0.177	0.169	0.163
$NaC_2H_3O_2$	25	—	0.554	0.555	0.557	0.559	0.561	—	—
$CaCl_2$	25	—	0.426	0.422	0.414	0.406	0.395	—	—
$CdSO_4$	18	—	0.389	0.384	0.374	0.364	0.350	0.323	0.294
$CuSO_4$	18	—	—	0.375	0.375	0.373	0.361	0.327	—

de algunos electrólitos en solución acuosa, que en la medida en que se han estudiado no se ven afectados por la intensidad de la corriente. Varían algo con la concentración, pero la modificación no es grande. Como regla

[3] Véanse las referencias al final de este capítulo.

podemos establecer que los números de transferencia que son grandes en las soluciones diluidas se incrementan con el aumento de la concentración, mientras que aquéllos que son pequeños disminuyen, pero hay muchas excepciones a esta regla. Con el incremento en temperatura los números de transporte del catión y anión tienden a igualarse aproximándose a un valor de 0.5. De aquí que los números de transferencia mayores que 0.5 disminuyen cuando se eleva la temperatura mientras que los menores de aquel valor aumentan. Esta variación se ilustra en los datos del ácido clorhídrico y cloruro de potasio dados en tabla.

CONDUCTANCIA ELECTROLITICA

La resistencia de un conductor electrolítico al paso de la corriente se puede determinar mediante la ley de Ohm, pero es costumbre en vez de hablar de resistencia hacerlo de la *conductancia,* que es simplemente el *recíproco* de la resistencia eléctrica.

Sabemos que la resistencia de un conductor cualquiera es directamente proporcional a su longitud e inversamente al área de su sección transversal, esto es

$$R = \rho \frac{l}{A} \tag{19}$$

donde R es la resistencia en ohmios, l la longitud en centímetros, A el área en centímetros cuadrados, y ρ la *resistividad* o *resistencia específica* cuyo valor depende de las características y naturaleza del conductor. De la ecuación (19) se deduce que la expresión de la conductancia correspondiente es

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho}\left(\frac{A}{l}\right) \\ &= L_s\left(\frac{A}{l}\right) \end{aligned} \tag{20}$$

donde $L_s = 1/\rho$ es la *conductancia específica* del conductor. Esta cantidad puede considerarse como la conductancia de 1 cubo de 1 cm de arista de cierto material, y se expresa en recíprocos de ohmios o *mhos* por centímetro.

Aunque la conductancia específica es una propiedad del medio, al tratar con soluciones de electrólitos existe otra cantidad de mayor significado que es la *conductancia equivalente,* Λ, que en un electrólito está definida como la de un volumen de solución que contiene un peso equivalente de la sustancia disuelta cuando se coloca entre dos electrodos paralelos entre sí a una distancia de 1 cm y suficientemente grandes para contener entre ellos toda la solución. No se determina nunca directamente, sino que se calcula desde la conductancia específica. Si C es la concentración de una solución en equivalentes gramo por litro, entonces la concentración por centímetro

cúbico es $C/1000$, y el volumen que contiene un equivalente de soluto es, por esa razón, $1000/C$ cc. Como L_s es la conductancia de un centímetro cúbico, la de $1000/C$ cc, y por tanto Λ, será

$$\Lambda = \frac{1000\, L_s}{C} \tag{21}$$

La ecuación (21) es la expresión que define la conductancia equivalente. Debe recordarse que C en esta ecuación se expresa en equivalentes de soluto por cada litro de solución.

DETERMINACION DE LA CONDUCTANCIA

El problema de obtener Λ se reduce en sí a la determinación de la conductancia específica del electrólito, y ésta a su vez a una medición de la resistencia de la solución y uso de la ecuación (20). Al medir resistencias de las soluciones electrolíticas se emplea el método del puente de Wheatstone, cuyo diagrama esquemático se presenta en la figura 11–6. La resistencia desconocida, R_x, que se busca, se coloca en una rama del puente, y una

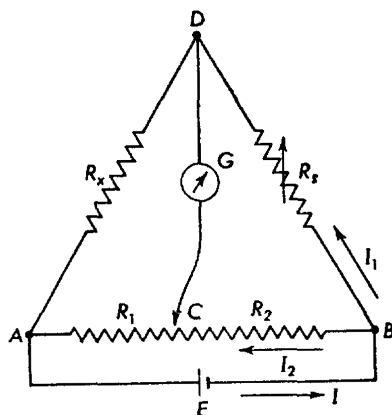


Figura 11–6. Principio de corriente directa del puente de Wheatstone.

resistencia variable conocida, R_s, en la otra. AB es un alambre uniforme de deslizamiento sobre el que se mueve el punto de contacto C. Para balancear el puente se mueve el cursor a lo largo de esta resistencia hasta que no haya paso de corriente de la batería a través del galvanómetro G. Al alcanzar esta situación se leen los valores de las resistencias R_s, la que corresponde desde A a C, R_1, y R_2 que corresponde a CB, con lo cual se calcula el valor de R_x teniendo en cuenta las siguientes consideraciones.

Cuando la corriente I de la batería alcanza el punto B, se divide en dos caminos paralelos según las intensidades I_1 e I_2. Estas producen una caída

de potencial a lo largo de las resistencias que atraviesan. El propósito de balancear el puente es hallar un punto a lo largo de *AB*, esto es *C*, tal que la caída de potencial desde *B* a *C* sea igual a la de *B* a *D*. Cuando se halla este punto, *D* y *C* se encuentran en el mismo potencial y no hay ningún flujo de corriente por la rama que contiene el galvanómetro. La condición de balance es entonces:

$$R_s I_1 = R_2 I_2$$

Pero, cuando estas caídas de potencial *IR* son iguales, las de *DA* y *CA* deben serlo también. De aquí

$$R_x I_1 = R_1 I_2$$

Al dividir ahora la segunda de estas igualdades por la primera, resulta

$$\frac{R_x}{R_s} = \frac{R_1}{R_2}$$

y por lo tanto

$$R_x = R_s \left(\frac{R_1}{R_2}\right) \tag{22}$$

Aunque el principio del puente de Wheatstone es el mismo en diferentes casos, se han introducido diversas modificaciones en la técnica antes de que las resistencias electrolíticas sean determinables por este procedimiento. En primer lugar no es posible utilizar una corriente directa, puesto que la misma originaría electrólisis y cambios de concentración en los electrodos. Para evitarlo, se usa una corriente alterna, ordinariamente de una frecuencia de 500 a 2000 ciclos por segundo, proporcionada por un tubo oscilador de vacío. Esta corriente debe poseer una onda lo más próxima posible a la senoidal. Como una corriente de tal frecuencia está dentro del intervalo del oído humano, el galvanómetro puede reemplazarse por unos audífonos, cuando circula la corriente se produce un zumbido que disminuye de intensidad cuando nos acercamos al balance siendo mínimo este punto. Teóricamente el sonido debe ser mínimo entonces, pero a causa de la capacitancia introducida en la celda no se logra tal estado ideal. Sin embargo, colocando un condensador variable a través de la resistencia tipo, es posible agudizar el balanceo ajustando el condensador a la capacitancia de la celda. Un dispositivo diferente que se emplea hoy día es el osciloscopio de rayos catódicos, mediante el cual se logra el balance de la resistencia y capacitancia.

Las celdas usadas en el trabajo de conductancia son de diferentes tipos y formas, según el fin y seguridad exigida. Se construyen de vidrio, con electrodos de platino o de oro. Para eliminar las imperfecciones de la corriente y otros efectos en los electrodos, se recubren éstos electrolíticamente

a partir de una solución de ácido cloroplatínico con una ligera capa de platino finamente dividido, llamado *negro platino* a causa de su color. La distancia de separación de los electrodos de una solución se determina por conductancia. En soluciones de conductancia elevada los electrodos se encuentran muy espaciados, mientras que en las que son poco conductoras los electrodos se hallan muy próximos entre sí.

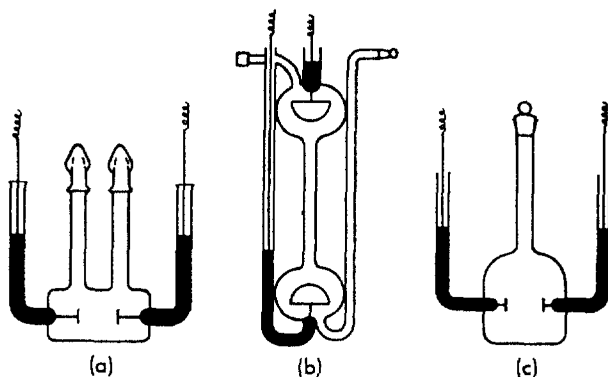


Figura 11–7. Tipos de celdas de conductividad.

De acuerdo con la ecuación (20), la conductancia específica de un conductor electrolítico cualquiera está dada por

$$L_s = \left(\frac{l}{A}\right) L = \left(\frac{l}{A}\right) \frac{1}{R} \tag{23}$$

y de aquí antes de que L_s sea calculable a partir de la resistencia medida se necesita conocer la relación (l/A). Para una celda cualquiera dada esta relación es fija y se denomina constante de la celda, K. Para obtener este valor no es preciso determinar l y A. En su lugar se coloca una solución cuyo L_s es conocido en la celda, se mide la resistencia, y se calcula K. Una vez conocido éste, la conductancia específica de cualquier otra solución cuya resistencia se determinó en la misma celda se deduce de la relación:

$$L_s = \frac{K}{R} \tag{24}$$

Para determinar las constantes de la celda se usan, bien sea soluciones 1, 0.1 ó 0.01 *demal* de cloruro potásico. Una solución demal es aquélla que contiene un mol gramo de sal por *decímetro cúbico* de solución a 0°C, ó 76.6276 g de cloruro potásico en 1000 g de agua, pesados ambos en aire. Las soluciones 0.1 y 0.01 demal contienen respectivamente 7.47896 y 0.74625 gramos de cloruro potásico por 1000 g de agua. Las conductancias de estas soluciones se han medido con gran precisión en celdas con electrodos muy

distantes, las otras dos con electrodos muy próximos o medianamente separados. La tabla 11–3 da las conductancias específicas de estas soluciones a diversas temperaturas conforme Jones y Bradshaw.[4] El cálculo de las constantes de celda, y las conductancias específicas y equivalentes pueden ilustrarse mediante el siguiente ejemplo.

TABLA 11–3. Conductancias específicas de las soluciones de KCl (En ohmios^{-1} cm^{-1} internacionales)

Conc. Demal	Gramos KCl por 1000 g de H_2O (en aire)	Gramos KCl por 1000 g de solución (en aire)	Conductancia específica		
			0°C	18°C	25°C
0.01	0.74625	0.74526	0.00077364	0.00122052	0.00140877
0.10	7.47896	7.41913	0.0071379	0.0111667	0.0128560
1.00	76.6276	71.1352	0.065176	0.097838	0.111342

EJEMPLO: En una celda particular, una solución 0.01 demal de cloruro potásico dio una resistencia de 150.00 ohmios a 25°C, mientras que una de ácido clorhídrico 0.01 N dio una resistencia de 51.40 ohmios a la misma temperatura. A 25°C la conductancia específica del cloruro potásico 0.01 demal es 0.0014088, y de aquí que la constante de celda es

$$K = L_s R = 0.0014088 \times 150.00$$
$$= 0.21132$$

Con este valor de K y la resistencia de la solución del ácido clorhídrico, la conductancia específica del último resulta

$$L_s = \frac{K}{R} = \frac{0.21132}{51.40}$$
$$= 0.004111 \text{ mho cm}^{-1}$$

y la conductancia equivalente es

$$\Lambda = \frac{1000\, L_s}{C}$$
$$= \frac{0.004111 \times 1000}{0.01}$$
$$= 411.1 \text{ mho cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$$

[4] Jones y Bradshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1780 (1933).

VARIACION DE LA CONDUCTANCIA CON LA CONCENTRACION

Tanto la conductancia específica como la equivalente de una solución varían con la concentración. Para electrólitos fuertes a concentraciones hasta de varios equivalentes por litro, la conductancia específica aumenta marcadamente con el incremento de concentración. En contraste, las conductancias específicas de los electrólitos débiles comienzan con valores más bajos en soluciones diluidas y se incrementan mucho más gradualmente. En ambos casos el incremento en la conductancia con la concentración se debe al incremento en el número de iones por unidad de volumen de la solución. En los electrólitos fuertes el número de iones por centímetro cúbico se incrementa en proporción a la concentración. En los débiles, sin embargo, el aumento puede ser menos pronunciado a causa del cambio de la ionización parcial del soluto, y en consecuencia la conductancia no varía tan rápidamente como en los electrólitos fuertes.

TABLA 11–4. Conductancias equivalentes de los electrólitos en solución acuosa a 25°C

C Equiv. por lt	KCl	HCl	$AgNO_3$	½ H_2SO_4	½ $BaCl_2$	$HC_2H_3O_2$
0.0000	149.86	426.16	133.36	429.6	139.98	390.7
0.0001	—	—	—	—	—	134.7
0.0005	147.81	422.74	131.36	413.1	135.96	67.7
0.001	146.95	421.36	130.51	399.5	134.34	49.2
0.005	143.55	415.80	127.20	364.9	128.02	22.9
0.01	141.27	412.00	124.76	336.4	123.94	16.3
0.02	138.34	407.24	121.41	308.0	119.09	11.6
0.05	133.37	399.09	115.24	272.6	111.48	7.4
0.10	128.96	391.32	109.14	250.8	105.19	—
0.20	123.9	379.6	101.8	234.3	98.6	—
0.50	117.2	359.2	—	222.5	88.8	—
1.00	111.9	332.8	—	—	80.5	—

De manera contraria a lo que sucede con la conductancia específica, la equivalente de los electrólitos fuertes y débiles aumenta con la *dilución*. La razón de todo esto es que el decremento en la conductancia específica es mayor que el compensado por el incremento en el valor de $1/C$ por dilución, y por lo tanto, Λ asciende. La manera en que Λ varía con la concentración puede juzgarse de la tabla 11–4 y la gráfica de la figura 11–8. Se observa que los valores de Λ correspondientes a electrólitos fuertes y débiles se comportan de manera distinta al disminuir la concentración. Por dilución

de un electrólito fuerte la conductancia equivalente se aproxima rápidamente, incluso en soluciones 0.001 ó 0.0001 N, al valor límite de la conductancia a la concentración cero, Λ_0. Por otra parte, aunque la conductancia equivalente de los electrólitos débiles aumenta rápidamente por dilución, en las concentraciones mencionadas está muy lejos de su límite. Por ejemplo, a 25°C para el cloruro sódico 0.001 N el valor de Λ es 123.7 frente a 126.5 que corresponde a Λ_0. A la misma concentración y temperatura Λ para el ácido acético es 49.2, mientras que Λ_0 vale 390.7. A causa de esta diferencia fundamental de comportamiento de las conductancias equivalentes por dilución de electrólitos fuertes y débiles, se han usado diversos procedimientos para obtener las conductancias equivalentes límites.

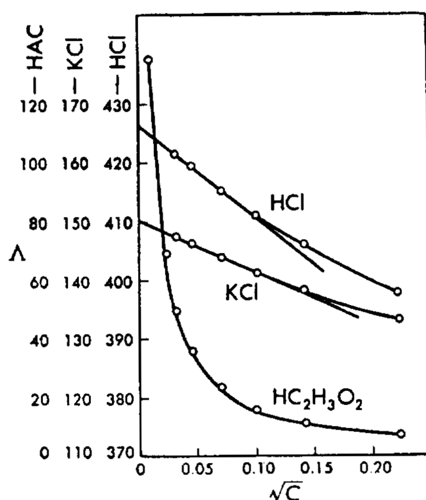


Figura 11–8. Gráfica de Λ contra $\sqrt{C}$ de electrólitos fuertes y débiles.

CONDUCTANCIAS EQUIVALENTES A DILUCION INFINITA

Kohlrausch fue el primero en señalar que cuando Λ *para electrólitos fuertes* se grafica contra $\sqrt{C}$ la curva obtenida se aproxima a la línea recta en soluciones diluidas, es decir, que

$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{C} \qquad (25)$$

donde b es una constante. La validez de este hallazgo puede verse de las gráficas del ácido clorhídrico y cloruro potásico en la figura 11–8. En consecuencia, para obtener Λ_0 en tales electrólitos la curva puede extrapolarse a $\sqrt{C} = 0$ y se lee el valor de la intersección, o bien se obtiene la pendiente de la porción lineal de la curva desde la figura, y se resuelve el valor de Λ_0 a partir de la ecuación (25). En la tabla 11–4 se dan algunos valores de Λ_0 en la primera columna horizontal.

El método anterior de evaluación de Λ_0 no puede usarse con los electrólitos débiles. Como se observa en la figura 11–8, la gráfica de Λ contra $\sqrt{C}$ en el caso de los electrólitos débiles, como el ácido acético, no se aproxima a la linealidad en soluciones tan diluidas como 0.0001 N, sino que en su lugar Λ presenta un incremento muy rápido con el decrecimiento en la concentración. De nuevo, no es practicable llevar a cabo la medición con las concentraciones tan bajas como 0.0001 N, puesto que en tales soluciones diluidas la conductancia del agua llega a ser una parte apreciable del total. Aunque la conductancia del agua puede restarse de la específica de la solución para dar la del electrólito, tales correcciones no son satisfactorias siempre e introducen incerteza en el resultado final.

Las conductancias equivalentes a dilución infinita de los electrólitos débiles se obtienen por aplicación de la *ley de Kohlrausch de la migración independiente de los iones,* que establece que a dilución infinita, donde la disociación de todos los electrólitos es completa y donde desaparecen todos los efectos interiónicos, cada ion emigra independientemente de su co-ion, y contribuye a la conductancia total equivalente de un electrólito una definida coparticipación que depende sólo de su propia naturaleza y es totalmente independiente del ion con el cual se encuentra asociado. Si éste es el caso, entonces el valor de Λ_0 de un electrólito deberá ser la suma de las conductancias equivalentes de los iones que lo componen, con tal que el solvente y la temperatura sean iguales. La evidencia de la validez de esta hipótesis está dada en la tabla 11–5. De acuerdo con esta ley, la diferencia entre los valores de Λ_0 de los distintos electrólitos que contienen un ion

TABLA 11–5. Ley de Kohlrausch de la migración independiente de los iones

Electrólito	Λ_0 (25°C)	Diferencia	Electrólito	Λ_0 (25°C)	Diferencia
KCl	149.9		HCl	426.2	
LiCl	115.0	34.9	HNO_3	421.3	4.9
KNO_3	145.0		KCl	149.9	
$LiNO_3$	110.1	34.9	KNO_3	145.0	4.9
KOH	271.5		LiCl	115.0	
LiOH	236.7	34.8	$LiNO_3$	110.1	4.9

común deberá ser constantemente igual a la diferencia de las conductancias equivalentes de los iones no comunes. De acuerdo con este requisito vemos que, independientemente de la naturaleza del co-ion, la diferencia entre las conductancias de K^+ y Li^+ es constante, lo cual es válido para la diferencia de conductancia entre los iones Cl^- y NO_3^-. La ley se ha comprobado en otros iones también, con los mismos resultados.

A partir de la ley de la migración independiente de los iones se deduce que Λ_0 en cualquier electrólito puede escribirse así

$$\Lambda_0 = l_+^0 + l_-^0 \qquad (26)$$

donde l_+^0 y l_-^0 son las *conductancias iónicas equivalentes a dilución infinita* del catión y anión respectivamente. Más aún, como la fracción de la corriente total transportada por un ion cualquiera está dada por sus números de transporte, éstos deben representar también la fracción de la conductancia total debida al ión. En consecuencia, l_+^0 y l_-^0 están relacionadas con Λ_0 por las ecuaciones

$$l_+^0 = t_+^0\Lambda_0 \qquad (27)$$

$$l_-^0 = t_-^0\Lambda_0 \qquad (28)$$

donde t_+^0 y t_-^0 son los números de transferencia a dilución infinita obtenidos por extrapolación. Estas ecuaciones permiten calcular fácilmente los números de transferencia y los valores de Λ_0 de los electrólitos fuertes. Así, por ejemplo, el valor de Λ_0 del ácido clorhídrico a 25°C es de 426.16, mientras que t_+^0 del ion hidrógeno es 0.821. Por esa razón,

$$l_{H^+}^0 = 0.821 \times 426.16 = 349.9$$
$$l_{Cl^-}^0 = 0.179 \times 426.16 = 76.3$$

Las conductancias iónicas equivalentes de otros iones se han evaluado de manera análoga y se presentan brevemente en la tabla 11–6. Las conductancias iónicas de los ácidos o bases débiles se dedujeron a partir de los valores de Λ_0 de sus sales, que son electrólitos fuertes.

Por medio de la ecuación (26) se obtienen los valores de Λ_0 de los *electrólitos fuertes y débiles* a partir de la tabla 11–6 por adición de las conductancias iónicas de los aniones y cationes correspondientes. Así hallamos el valor de Λ_0 del ácido acético que es un electrólito débil,

$$\begin{aligned}\Lambda_{0(HAc)} &= l_{H^+}^0 + l_{Ac^-}^0\\ &= 349.8 + 40.9\\ &= 390.7 \text{ mhos cm}^2 \text{ equiv}^{-1}\end{aligned}$$

Para obtener las conductancias equivalentes iónicas dadas en la tabla 11–6 y desde ellas los valores de Λ_0 de los electrólitos, se usaron los números de transferencia. Sin embargo, es posible obtener los valores de Λ_0 de los electrólitos por suma y sustracción directa de los valores adecuados de Λ_0 sin emplear los números de transporte. Así, si adicionamos el valor de Λ_0 del ácido clorhídrico con el del acetato de sodio y restamos el del cloruro de sodio, el resultado nos da el del ácido acético,

$$\begin{aligned}\Lambda_{0(NaAc)} + \Lambda_{0(HCl)} - \Lambda_{0(NaCl)} &= l_{Na^+}^0 + l_{Ac^-}^0 + l_{H^+}^0 + l_{Cl^-}^0 - l_{Na^+}^0 - l_{Cl^-}^0\\ &= l_{H^+}^0 + l_{Ac^-}^0\\ &= \Lambda_{0(HAc)}\end{aligned}$$

Análogamente, Λ_0 del ácido nítrico se obtiene de los del nitrato de potasio, cloruro potásico y ácido clorhídrico. El método de calcular esta conductancia es particularmente valiosa con los electrólitos débiles para cuyas soluciones salinas no disponemos de números de transporte, ni existen tampoco las conductancias equivalentes iónicas a dilución infinita para ambos iones. Del ejemplo citado es evidente que todo lo que se precisa para obtener Λ_0 en el caso de los ácidos débiles para los cuales no existen datos, es el valor de Λ_0 de su sal sódica. Como la sal es un electrólito fuerte, su Λ_0 se evalúa por medición de las conductancias equivalentes sin ninguna dificultad en especial. Al combinar este valor con el del ácido clorhídrico y el cloruro

TABLA 11–6. Conductancias iónicas equivalentes a dilución infinita (a 25°C)

Cationes	l^0_+	Aniones	l^0_-
K^+	73.52	Cl^-	76.34
Na^+	50.11	Br^-	78.4
Li^+	38.69	I^-	76.8
NH_4^+	73.4	NO_3^-	71.44
H^+	349.82	HCO_3^-	44.48
Ag^+	61.92	OH^-	198
Tl^+	74.7	Acetato$^-$	40.9
½ Ca^{++}	59.50	Cloracetato$^-$	39.7
½ Ba^{++}	63.64	ClO_4^-	68.0
½ Sr^{++}	59.46	½ SO_4^{--}	79.8
½ Mg^{++}	53.06	⅓ $Fe(CN)_6^{---}$	101.0
⅓ La^{+++}	69.6	¼ $Fe(CN)_6^{----}$	110.5

de sodio, como se muestra arriba, el valor de Λ_0 del ácido se deduce inmediatamente. Análogamente, el valor de Λ_0 para una base débil como el hidróxido de amonio se calcula a partir de los correspondientes del cloruro de amonio, hidróxido de sodio y cloruro sódico.

EFECTO DE OTROS FACTORES SOBRE LA CONDUCTANCIA

La conductancia de todos los electrólitos se incrementa con la temperatura. Esta variación puede expresarse mediante la ecuación

$$\Lambda_{0_{(t)}} = \Lambda_{0_{(25°C)}}[1 + \beta(t - 25)] \quad \textbf{(29)}$$

donde $\Lambda_{0_{(t)}}$ es la conductancia equivalente límite a t°C, $\Lambda_{0_{(25°C)}}$ la correspondiente a 25°C, y β una constante, que en el caso de las sales ordinariamente vale de 0.022 a 0.025, y de los ácidos 0.016 a 0.019. Análoga conducta es exhibida por las conductancias equivalentes de los electrólitos fuertes en concentraciones finitas. Sin embargo, con los débiles la variación de Λ

con la temperatura no es tan regular, porque en ellos no sólo cambian las velocidades de los iones y las fuerzas interiónicas, sino también el grado de disociación.

El comportamiento de la conductancia observada en los solventes no acuosos depende extraordinariamente de la constante dieléctrica del medio. La constante dieléctrica del agua es elevada, 78.6 a 25°C, mientras que la de la mayoría de los restantes solventes es considerablemente más baja. Así las constantes dieléctricas a 25°C para el alcohol metílico, etílico y dioxano son 31.5, 24.3 y 2.2 respectivamente. Cuando la constante dieléctrica de un solvente disminuye, la conductancia de un electrólito en el medio decrece también. Fuera de este abatimiento y del hecho que algunos electrólitos que son fuertes en el agua pueden ser débiles en otros solventes, el comportamiento de la conductancia de estas sustancias no es muy distinta en los solventes no acuosos que en el agua, con tal que la constante dieléctrica se encuentre por encima de 25. Por ejemplo, los haluros y nitratos alcalinos, los tiocianatos alcalinos y alcalino térreos y las sales tetralquilamónicas son electrólitos fuertes en los alcoholes etílico y metílico y se comportan de manera muy análoga a como lo hacen los electrólitos fuertes en agua. De nuevo, el ácido pícrico, diversos ácidos acéticos sustituidos y los fenoles son electrólitos débiles en el alcohol metílico, como lo son también el ácido clorhídrico, bromhídrico y yodhídrico en alcohol etílico.

En los solventes de constante dieléctrica menor que 25, la dependencia de la conductancia equivalente sobre la concentración es compleja. Las gráficas de log Λ contra log C, en lugar de ser lineales o ligeramente curvas como en el caso de los solventes de constante dieléctrica elevada, contienen mínimos que aparecen a concentraciones tanto más bajas cuanto menor es la constante dieléctrica. Para explicar estos mínimos y las curvas en general se ha sugerido [5] que en estos solventes los iones exhíben una tendencia a la asociación en complejos tales como A^+B^-, $A^+B^-A^+$, y $B^-A^+B^-$, que disminuye el número de iones disponibles para transportar la corriente, y de aquí la conductancia. Estas teorías parecen dar cuenta bastante bien de los fenómenos observados.

TEORIA DE LA ATRACCION INTERIONICA DE LA CONDUCTANCIA

La disminución de la conductancia equivalente con el incremento en la concentración para electrólitos débiles se explica como debida esencialmente a un decremento en el grado de ionización. Sin embargo, esta explicación no se puede aplicar a los electrólitos fuertes porque en las soluciones más diluidas están completamente disociados. En consecuencia,

[5] Kraus y Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 21 (1933); 55, 476, 1019, 2387 (1933); 57, 1 (1935).

para dar cuenta de la variación de Λ con la concentración en los electrólitos fuertes debe buscarse alguna otra explicación, como lo hace la teoría de la conductancia de Debye-Hückel-Onsager.

De acuerdo con la teoría de Debye-Hückel sobre la atracción interiónica, como se desarrolló brevemente en el capítulo 9, cada ion se halla rodeado por una atmósfera de otros iones cuya carga neta es opuesto a la del ion central. Cuando sobre los iones no hay una fuerza externa aplicada, esta atmósfera está esférica y simétricamente distribuida alrededor del ion. Sin embargo, cuando se aplica una fuerza externa, lo mismo que cuando se apilca un potencial a través de dos electrodos sumergidos en la solución durante la conductancia, se ponen en movimiento los electrones, y como consecuencia de ciertos efectos y cambios en la atmósfera iónica se produce una disminución de la velocidad de los iones. Debye y Hückel [6] fueron los primeros en señalar que estos efectos son dobles, esto es, (a) *la relajación de la atmósfera iónica* a causa del potencial aplicado, y (b) *el efecto electroforético.* El primero surge del hecho de que cualquier ion central y su atmósfera se hallan con carga opuesta, es decir, cuando el ion central está cargado positivamente la atmósfera es negativa, y viceversa. A causa de esta diferencia de signo entre la atmósfera y el ion central un potencial aplicado a través de la combinación producirá el movimiento del ion central en una dirección, y de la atmósfera en otra. Así, si el primero es positivo tiende hacia el cátodo y su atmósfera iónica hacia el ánodo. La simetría de la atmósfera alrededor de un ion se destruye por estas tendencias opuestas, y se altera. En este estado, la fuerza ejercida por la atmósfera sobre el ion no permanece uniforme en todas las direcciones, sino que es mayor *detrás* que en el frente del mismo, y en consecuencia, experimenta una fuerza de oposición que es retardadora de su movimiento, y el ion se mueve con mayor lentitud por estas atracciones interiónicas.

El efecto electroforético surge del hecho de que un ion, en movimiento a través de la solución, no viaja por un medio estacionario, sino por uno en oposición al del ion. Estos están generalmente solvatados, y cuando se mueven arrastran consigo al solvente. Cualquier ion positivo que migra hacia el cátodo tiene, entonces, que desafiar en su camino al medio en movimiento con los negativos dirigiéndose hacia el ánodo. Análogamente, los iones negativos tienen que migrar a través de las moléculas de solvente transportadas por los iones positivos que se desplazan en dirección opuesta. Estas contracorrientes hacen más difícil que el ion se mueva en la solución, y se origina en el mismo un descenso de velocidad de la misma manera que la natación en contracorriente en un río lo haría en un nadador.

Debye y Hückel demostraron que ambos efectos retardadores sobre el ion producen un decremento en la conductancia equivalente que de-

[6] P. Debye y E. Hückel, *Physik. Zeit.*, 24, 185, 305 (1923).

pende de la concentración. Su tratamiento matemático fue ampliado por Lars Onsager [7] para incluir no sólo la relajación y efectos electroforéticos sino también el movimiento browniano de los iones. Onsager obtuvo la siguiente ecuación de dependencia de la conductancia equivalente de un electrólito binario fuerte con la concentración

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{0.9834 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} w\Lambda_0 + \frac{28.94(z_+ + z_-)}{\eta(DT)^{1/2}}\right]\sqrt{(z_+ + z_-)C} \quad (30)$$

donde

$$w = z_+z_-\left(\frac{2\,q}{1 + \sqrt{q}}\right)$$

$$q = \frac{z_+z_-\Lambda_0}{(z_+ + z_-)(z_+l^0_- + z_-l^0_+)}$$

En esta ecuación Λ, Λ_0, C, l^0_+ y l^0_- tienen el mismo significado de antes, z_+ y z_- son las cargas de los dos iones, T es la temperatura absoluta, D y η son la constante dieléctrica y la viscosidad del solvente respectivamente. A causa de las simplificaciones hechas en la derivación de esta ecuación, resulta aplicable sólo a las soluciones muy diluidas, y debe considerarse como una ecuación límite para la conductancia. Para el caso especial de los electrólitos $1-1$ en agua a 25°C, para los cuales $z_+ = z_- = 1$, $D = 78.55$ y $\eta = 0.008949$ poise, la ecuación (30) se reduce a

$$\Lambda = \Lambda_0 - [\theta\Lambda_0 + \sigma]\sqrt{C} \quad \textbf{(31)}$$

donde θ y σ son constantes con los valores de $\theta = 0.2273$ y $\sigma = 59.78$. Como la cantidad entre paréntesis es una constante, la ecuación (31) es de igual forma que la (25) empírica, propuesta por Kohlrausch. La ecuación (31) tiene la forma correcta de dependencia de Λ con $\sqrt{C}$. La cuestión que resta es, si la pendiente experimental va de acuerdo con la predicha por la ecuación de Onsager, esto es, tangente $= (\theta\Lambda_0 + \sigma)$. Las pruebas exhaustivas de Shedlovsky, MacInnes y otros, indican que en las soluciones muy diluidas la ecuación de Onsager está de acuerdo con la observación no sólo para los electrólitos fuertes $1-1$, sino para otros de mayor valencia, tales como el cloruro de calcio, y el de lantano. La concordancia obtenida puede juzgarse del hecho que para el cloruro de potasio el valor de Λ_0 encontrado por extrapolación gráfica es 149.86, mientras que el calculado por la ecuación (31) según los datos experimentales es 149.98.

La ecuación de Onsager es no sólo aplicable a las soluciones acuosas, sino también a los electrólitos fuertes en otros solventes. Sin embargo, la concordancia usualmente no es tan buena como en el agua. En algunas ocasiones las pendientes predichas por las gráficas de Λ contra $\sqrt{C}$ se desvían de la experiencia muy apreciablemente y alcanzan discrepancias

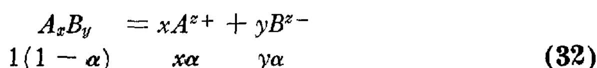
[7] L. Onsager, *Physik. Zeit.*, **27**, 388 (1926); **28**, 277 (1927).

mayores que el 100%, como sucede con el nitrato de plata en alcohol etílico a 25°C donde la desviación es de 126%.

VELOCIDADES ABSOLUTAS DE LOS IONES

La velocidad absoluta con que se mueven los iones a través de una solución depende de la naturaleza de los iones, la concentración de la solución, la temperatura y la caída de potencial por centímetro de camino conductor. Tales velocidades pueden medirse directamente por aplicación del método de frontera móvil. Sin embargo, las velocidades se calculan también por mediciones de conductancia, y a este fin encaminamos nuestra atención.

Consideremos un par de electrodos paralelos situados a una distancia entre sí de *d cm.,* tales como los de la figura 11–2, a través de los cuales se aplica una diferencia de potencial $\mathcal{E}$ y entre los cuales se halla contenido 1 mol de un electrólito A_xB_y. Para mayor generalización consideremos que el electrólito se encuentra ionizado en una relación α de acuerdo con la ecuación



$$\begin{array}{ccc} A_xB_y & = xA^{z+} & + yB^{z-} \\ 1(1-\alpha) & x\alpha & y\alpha \end{array} \qquad (32)$$

donde z_+ y z_- son las valencias de los iones, mientras que x y y son los números de éstos obtenidos a partir de una molécula de A_xB_y. Las cantidades de las diversas especies, están dadas entonces por la ecuación (32), y el número de iones positivos presente entre los dos electrodos es $n_+ = x\alpha N$, donde $N =$ el número de Avogadro. Ahora, de acuerdo con la ecua ción (10) de este capítulo, la intensidad de la corriente que circula entre las placas vendrá dada por

$$I = \frac{n_+z_+e(v_+ + v_-)}{d}$$

Al sustituir n_+ por su equivalente $x\alpha N$, resulta

$$\begin{aligned} I &= \frac{x\alpha Nz_+e(v_+ + v_-)}{d} \\ &= \frac{\alpha\mathcal{F}(xz_+)(v_+ + v_-)}{d} \end{aligned} \qquad (33)$$

donde $\mathcal{F}$, el valor de un faradio, ha reemplazado a Ne.

Un mol de A_xB_y corresponde a a xz_+ equivalentes de sustancia, esto es, el número de iones positivos por molécula multiplicados por la valencia. Por esa razón, si la concentración de la solución es de C equivalentes por 1000 cc de solución el volumen por equivalente es $1000/C$, y por mol $(xz_+1000)/C$ cc. Este último volumen es también igual a Ad, donde

A es el área de una de las placas paralelas. En consecuencia

$$Ad = \frac{1000xz_+}{C}$$

y

$$\frac{AC}{1000} = \frac{xz_+}{d} \tag{34}$$

Ahora bien, la conductancia de la solución está dada por la ecuación (20), esto es, $L = L_s A/d$. De nuevo, teniendo en cuenta la ecuación (21), $L_s = C\Lambda/1000$. De aquí que podemos escribir para L

$$L = \frac{L_s A}{d} = \left(\frac{AC}{1000}\right)\frac{\Lambda}{d}$$

ó

$$= \frac{xz_+\Lambda}{d^2} \tag{35}$$

en vista de la ecuación (34). Además, por la ley de Ohm $\mathcal{E}/R = \mathcal{E}L = I$, y tomando en cuenta la ecuación (35) y la (33) resulta

$$\frac{\mathcal{E}(xz_+)\Lambda}{d^2} = \frac{\alpha\mathfrak{F}(xz_+)(v_+ + v_-)}{d}$$

$$\left(\frac{\mathcal{E}}{d}\right)\Lambda = \alpha\mathfrak{F}(v_+ + v_-) \tag{36}$$

Si ahora tenemos en cuenta que $\mathcal{E}/d = \mathcal{E}'$, $\mu_+ = v_+/\mathcal{E}'$, y $\mu_- = v_-/\mathcal{E}'$ entonces la ecuación (36) se convierte en

$$\Lambda = \alpha\mathfrak{F}(\mu_+ + \mu_-) \tag{37}$$

La cantidad $\mathcal{E}'$ es el *gradiente de voltaje,* esto es, la caída de potencial por centímetro de camino entre los electrodos. Las cantidades μ_+ y μ_-, se denominan *mobilidades iónicas,* y representan las velocidades de los iones en centímetros por segundo cuando el gradiente de potencial es 1 voltio por centímetro.

A dilución infinita $\alpha = 1$, $\Lambda = \Lambda_0$, $\mu_+ = \mu_+{}^0$ y $\mu_- = \mu_-{}^0$ y la ecuación (37) para estas diluciones nos da

$$\Lambda_0 = \mathfrak{F}\mu_+^0 + \mathfrak{F}\mu_-^0 \tag{38}$$

y en este caso de dilución infinita, la ley de Kohlrausch para la migración independiente de iones nos da

$$\Lambda_0 = l_+^0 + l_-^0 \tag{26}$$

y de aquí que podemos conseguir por comparación de las dos expresiones

$$\mu_+^0 = \frac{l_+^0}{\mathfrak{F}} \tag{39}$$

y

$$\mu_-^0 = \frac{l_-^0}{\mathfrak{F}} \tag{40}$$

esto es, a dilución infinita la velocidad de cualquier ion en centímetros por segundo, bajo una caída de potencial de 1 voltio por centímetro, está dada por la conductancia límite equivalente del ion dividida por el valor del faradio.

Las mobilidades límite de cierto número de iones calculadas con ayuda de las ecuaciones (39) y (40) desde las conductancias iónicas equivalentes se dan en la tabla 11–7. Se observará que las velocidades son inusitadamente bajas. Además, con la excepción de los iones hidrógeno y oxhidrilo, las velocidades para los diversos iones no son muy diferentes; los iones hidrógeno y oxhidrilo tienen alta mobilidad y este hecho constituye la base de las diversas aplicaciones de la medición de conductancias.

TABLA 11–7. Mobilidades iónicas absolutas a 25°C
(cm^2 voltio^{-1} seg^{-1})

Catión	μ_+^0	Anión	μ_-^0
K^+	0.000762	Cl^-	0.000791
Na^+	0.000520	Br^-	0.000812
Li^+	0.000388	I^-	0.000796
NH_4^+	0.000760	NO_3^-	0.000740
H^+	0.003620	HCO_3^-	0.000461
Ag^+	0.000642	OH^-	0.002050
Tl^+	0.000774	$C_2H_3O_2^-$	0.000424
Ca^{++}	0.000616	$C_3H_5O_2^-$	0.000411
Ba^{++}	0.000659	ClO_4^-	0.000705
Sr^{++}	0.000616	SO_4^{--}	0.000827
Mg^{++}	0.000550	$Fe(CN)_6^{---}$	0.001040
La^{+++}	0.000721	$Fe(CN)_6^{----}$	0.001140

Si volvemos a escribir la ecuación (37)

$$\Lambda = \alpha\mathfrak{F}\mu_+ + \alpha\mathfrak{F}\mu_- \tag{37a}$$

esta nueva forma sugiere que Λ a concentración *finita* se representa por

$$\Lambda = l_+ + l_- \tag{41}$$

donde l_+ y l_- son ahora las conductancias iónicas equivalentes para la concentración correspondiente. Análogamente a las ecuaciones (27) y (28) estas conductancias equivalentes de los iones pueden evaluarse desde Λ y los números de transporte mediante las relaciones

$$l_+ = t_+\Lambda \tag{42}$$
$$l_- = t_-\Lambda \tag{43}$$

Al establecer una comparación de las ecuaciones (37a) y (41), se deduce

que las mobilidades de los iones a una concentración dada son:

$$\mu_+ = \frac{l_+}{\alpha \mathfrak{F}} \tag{44}$$

$$\mu_- = \frac{l_-}{\alpha \mathfrak{F}} \tag{45}$$

para electrólitos débiles, y

$$\mu_+ = \frac{l_+}{\mathfrak{F}} \tag{46}$$

$$\mu_- = \frac{l_-}{\mathfrak{F}} \tag{47}$$

para electrólitos fuertes, puesto que se encuentran totalmente ionizados.

GRADO DE IONIZACION Y CONDUCTANCIA

Arrhenius atribuía el decremento de Λ con el aumento de concentración sólo a la variación del grado de disociación del electrólito. Si así fuere, es fácil demostrar que el grado de disociación estará dado por la relación Λ/Λ_0. De las ecuaciones (37) y (38) el valor de Λ/Λ_0 para cualquier electrólito se deduce que es

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\alpha(\mu_+ + \mu_-)}{(\mu_+^0 + \mu_-^0)} \tag{48}$$

Si suponemos aún más, esto es, que las mobilidades de los iones a cualquier concentración finita son iguales que a dilución infinita, entonces $(\mu_+ + \mu_-) = (\mu_+^0 + \mu_-^0)$ y, de ahí

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \tag{49}$$

Según esto, el grado de disociación de un electrólito es la unidad a dilución infinita. Por otro lado, cuando se incrementa la concentración, Λ disminuye y también lo hace α.

La ecuación (49) no se aplica a los electrólitos fuertes, porque en ellos el decremento de Λ con la concentración se debe a la atracción interiónica y no a la disociación parcial. Sin embargo, con pequeñas correcciones, Λ/Λ_0 nos da el grado de disociación de los electrólitos débiles. En éstos la variación de Λ con la concentración es debida a dos factores, que son, (a) la disociación parcial del electrólito y (b) las atracciones interiónicas presentes. A causa del grado de disociación relativamente bajo de estos electrólitos, las concentraciones de los iones presentes en solución son muy pequeñas, y lo son también los efectos interiónicos. En consecuencia, la mayor parte del decremento en la conductancia equivalente se debe a la disminución de α, y la ecuación (49) se cumple con bastante exactitud.

En un electrólito débil como el ácido acético a una concentración C y grado de disociación α, la concentración del ácido disociado vale $C\alpha$. A causa

de esta concentración existen fuerzas interiónicas presentes que tienden a hacer disminuir el valor de Λ desde Λ_0 a Λ_e, donde este último valor es la conductancia equivalente del ácido completamente disociado a una concentración $C\alpha$. En consecuencia, para lograr el grado de disociación del electrólito habiendo hecho las correcciones por los efectos interiónicos sería más correcto calcular α no como Λ/Λ_0, sino por

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_e} \tag{50}$$

es decir, como la relación de la conductancia actual equivalente a la conductancia equivalente del mismo electrólito cuando está completamente disociado a la misma concentración iónica en que se encuentra en la solución. La evaluación de Λ_e para su uso en la ecuación (50) se ilustra con el ejemplo siguiente. Cuando $C = 0.1000$, el valor de Λ para el ácido acético a 25°C es 5.201, mientras que $\Lambda_0 = 390.71$. De estos datos hallamos que

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{5.201}{390.71} = 0.0133 = 1.33\%$$

y, por lo tanto, $C\alpha = 0.00133$ equivalentes por litro. Ahora, con la suposición de que el ácido se halle completamente disociado, y sea aplicable la ley de Kohlrausch, se puede calcular a partir de los valores de Λ del acetato sódico, cloruro sódico y ácido clorhídrico, todos para $C = 0.00133$, que el valor de Λ_e del ácido acético resulta 385.40 en vez de 390.71. Al dividir ahora el valor de Λ observado, por el calculado Λ_e, hallamos para el verdadero valor del grado de disociación

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_e} = \frac{5.201}{385.40} = 0.0135 = 1.35\%$$

En consecuencia, el grado real de disociación es 1.35% en vez de 1.33 obtenido a partir de la relación Λ/Λ_0.

Aunque estas ligeras correcciones son necesarias cuando se trabajan con cálculos precisos, para nuestro propósito basta la ecuación más simple, (49), que se empleará de aquí en adelante.

APLICACION DE LAS MEDICIONES DE CONDUCTANCIA

Las mediciones de conductancia encuentran una amplia aplicación en química e industria química para obtener información concerniente a la conducta de los electrólitos, en el análisis, y en el control de la concentración. A continuación se discuten algunas de estas aplicaciones.

Solubilidad de las sales poco solubles. La conductancia ofrece un procedimiento, simple y conveniente, para determinar la solubilidad de las sales poco solubles como el sulfato de bario o el cloruro de plata. El proce-

dimiento consiste en preparar una solución de sal en agua de conductancia específica, $L_{s(H_2O)}$, conocida. Después se mide la de la solución saturada, L_s. Esta es debida a la sal y agua, y de aquí que la conductancia específica de la sal únicamente, $L_{s(sal)}$, es

$$L_{s(sal)} = L_s - L_{s(H_2O)} \tag{51}$$

A partir de la conductancia equivalente $L_{s(sal)}$, se deduce que

$$\Lambda = \frac{1000\, L_{s(sal)}}{C}$$

donde C es la concentración de la sal expresada en equivalentes por litro, es decir, la solubilidad. Como la solución es, en el mejor de los casos muy diluida, y se trata de electrólitos fuertes, Λ es esencialmente igual que Λ_0. Haciendo esta sustitución, C resulta igual que

$$C = \frac{1000\, L_{s(sal)}}{\Lambda_0} \tag{52}$$

Al encontrar el valor de Λ_0 en una tabla de conductancias equivalentes límite, C se calcula fácilmente mediante la conductancia específica de la solución saturada.

Determinación del grado de ionización. Esta determinación en el caso de electrólitos débiles es un problema de importancia en fisicoquímica y en química analítica, porque desde esa información se calculan las constantes de ionización de los electrólitos. Más tarde se dará una referencia más amplia del problema, ahora nuestra atención se concentra sólo en la estimación del grado de ionización del agua.

TABLA 11–8. Conductancia específica del agua muy pura

t°C	L_s (mho cm^{-1})
0	0.14×10^{-7}
18	0.40
25	0.58
34	0.89
50	1.76

Kohlrausch y Heydweiller[8] hallaron que a pesar de lograr agua de una gran pureza en calidad, ésta exhibía aún una pequeña conductancia a distintas temperaturas, como se observa en los datos de la tabla 11–8. De estos

[8] Kohlrausch y Heydweiller, *Z. physik. Chem.,* **14**, 317 (1894).

resultados se concluye que el agua es un electrólito débil y que se ioniza según la ecuación



$$H_2O = H^+ + OH^- \qquad (53)$$

Para hallar el grado de ionización α a una temperatura, por ejemplo 25°C, se precisa conocer Λ. Como $\Lambda = L_s \times V_e$, donde V_e es el volumen en centímetros cúbicos que contiene un equivalente de agua, V_e debe ser el peso molecular del agua dividida por la densidad del agua a 25°C. Por esa razón

$$\begin{aligned}\Lambda &= (0.58 \times 10^{-7}) \frac{18.016}{0.9971} \\ &= 1.05 \times 10^{-6}\end{aligned}$$

Λ_0 para el agua es la suma de las conductancias iónicas equivalentes de los iones H^+ y OH^-, ó $\Lambda_0 = 349.8 + 198 = 547.8$. En consecuencia

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{1.05 \times 10^{-6}}{547.8} \\ &= 1.9 \times 10^{-9}\end{aligned}$$

esto es, el agua está ionizada el 1.9×10^{-7} por ciento a 25°C. Este grado de ionización, aunque es extremadamente pequeño, resulta suficiente para dar cuenta de los muchos fenómenos encontrados en las soluciones acuosas.

Titulaciones conductimétricas. Las mediciones conductimétricas pueden emplearse para determinar los puntos finales de varias titulaciones. Consideremos la valoración de un ácido fuerte como el clorhídrico con una base fuerte como el hidróxido de sodio. Antes de agregar una base, la solución ácida tiene un elevado contenido de iones hidrógeno, y por lo tanto una elevada conductancia. Cuando se añade álcali se eliminan los iones hidrógeno porque se forma agua, y su lugar la ocupan los cationes de la base mucho más lentos. En consecuencia, la conductancia de la solución disminuye y sigue disminuyendo por adición de más base hasta que se alcanza el punto de equivalencia. Si ahora se sigue agregando más álcali habrá un exceso de iones oxhidrilo más veloces, lo que origina un incremento de la conductancia otra vez. Cuando se grafica esta variación contra el volumen del álcali añadido, resulta la curva *ABC* de la figura 11–9, donde la rama descendente nos da las conductancias de las mezclas de ácido y sal, y la porción ascendente la de la sal y un exceso de base. En el punto mínimo, *B*, no existe ningún exceso ni de ácido, ni de base, y de aquí que resulta el punto final.

Las curvas de titulación del tipo descrito se obtienen sólo por neutralización de los ácidos y bases fuertes. Cuando un ácido es débil, por ejemplo el acético, y la base es fuerte, la curva de titulación tiene la forma general *A'B'C'* de la figura 11–9. Como el ácido es débil, su conductancia es baja. Cuando se adiciona una base, el ácido débilmente conductor se convierte

en sal muy ionizada, y en consecuencia la conductancia se eleva según $A'B'$. Una vez que se neutraliza el ácido, la adición de un exceso de base ocasiona otro incremento rápido de la conductancia, y la curva asciende según $B'C'$. El punto de equivalencia es de nuevo la intersección de las dos líneas rectas. En este caso la intersección de $A'B'$ y $B'C'$ no está tan marcada como nos lo

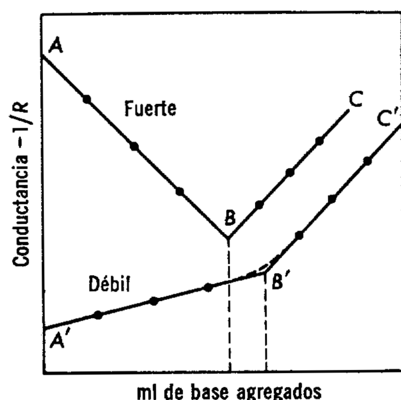


Figura 11–9. Titulación conductimétrica de los ácidos con una base fuerte.

muestra la figura, sino que tiene la forma indicada por las líneas punteadas. Esta redondez en la intersección se debe a la electrólisis de la sal formada durante la reacción de neutralización que, sin embargo, no introduce una dificultad especial, puesto que las porciones rectas pueden prolongarse, como en la figura para darnos el punto final correcto.

Las curvas de titulación conductimétrica descritas se aplican sólo a las condiciones anteriores especificadas. Cuando las fortalezas relativas del ácido y base cambian, también lo hacen, a veces, las curvas de titulación. Es suficiente señalar que se pueden realizar muchas titulaciones conductimétricamente en agua o solventes mixtos que resultarían difíciles o imposibles con indicadores, y que el método se aplica a mezclas de ácidos débiles y fuertes, bases débiles y fuertes, precipitación, oxidación-reducción, y otros tipos de reacciones.

ACTIVIDADES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE LOS ELECTROLITOS FUERTES

Las constantes de equilibrio para los equilibrios gaseosos y reacciones no iónicas en solución se expresan en función de las concentraciones con suficiente exactitud a presiones y concentraciones relativamente bajas. Sin embargo, al tratar con equilibrios iónicos, con ciertos aspectos cinéticos de las soluciones, y con estudios de las fuerzas electromotrices no es posible sustituir muchas veces, las actividades por las concentraciones. Por esta razón es

esencial considerar cómo las concentraciones pueden convertirse a actividades, y cómo, tales actividades, se evalúan.

A fin de introducir algunas definiciones empleadas con frecuencia cuando tratamos con las actividades de los electrólitos fuertes, consideremos un electrólito A_xB_y que se ioniza de acuerdo con



$$A_xB_y = xA^{z+} + yB^{z-} \tag{54}$$

donde z_+ y z_- son las cargas de los dos iones. La actividad del electrólito como un todo, a_2, está definida en función de las actividades de los dos iones a_+ y a_- de la siguiente manera

$$a_2 = a_+^x a_-^y \tag{55}$$

Si ahora designamos por $\nu = x + y$ el número total de iones que resultan desde una molécula de electrólito, *la actividad media geométrica del electrólito* o más simplemente la *actividad media,* escrita $a_\pm$, está definida por

$$a_\pm = \sqrt[\nu]{a_2} = \sqrt[\nu]{a_+^x a_-^y} \tag{56}$$

Para relacionar las actividades de los iones con sus concentraciones escribimos

$$a_+ = C_+f_+ \tag{57a}$$
$$a_- = C_-f_- \tag{57b}$$

donde C_+ y C_- son los pesos gramo por litro de cada uno de los dos iones en solución, mientras que f_+ y f_- son los *coeficientes de actividad* de los dos iones. Estos coeficientes de actividad son factores apropiados que cuando se multiplican por las concentraciones de los iones respectivos dan su actividad. Introduciendo las ecuaciones (57a) y (57b) en la (55) obtendremos para a_2

$$\begin{aligned} a_2 &= (C_+f_+)^x(C_-f_-)^y \\ &= (C_+^xC_-^y)(f_+^xf_-^y) \end{aligned} \tag{58}$$

y para el coeficiente de actividad media desde la ecuación (56)

$$\begin{aligned} a_\pm = \sqrt[\nu]{a_2} &= \sqrt[\nu]{(C_+^xC_-^y)(f_+^xf_-^y)} \\ &= (C_+^xC_-^y)^{1/\nu}(f_+^xf_-^y)^{1/\nu} \end{aligned} \tag{59}$$

El factor $(f_+^xf_-^y)^{1/\nu}$ se llama *coeficiente de actividad media* del electrólito f, es decir,

$$f = (f_+^xf_-^y)^{1/\nu} \tag{60}$$

Análogamente, al factor $(C_+^xC_-^y)^{1/\nu}$ se conoce como *molaridad media* del electrólito, $C_\pm$; ó

$$C_\pm = (C_+^xC_-^y)^{1/\nu} \tag{61}$$

En función de la molaridad media y de los coeficientes de actividad, las ecuaciones (58) y (59) pueden escribirse simplemente así

$$a_{\pm} = a_2^{1/\nu} = C_{\pm}f \tag{62}$$
$$a_2 = a_{\pm}^{\nu} = (C_{\pm}f)^{\nu} \tag{63}$$

Finalmente, como para cualquier electrólito de molaridad C tenemos que $C_+ = xC$ y $C_- = yC$, las ecuaciones (62) y (63) se convierten en

$$a_{\pm} = a_2^{1/\nu} = [(xC)^x(yC)^y]^{1/\nu}f$$
$$= (x^xy^y)^{1/\nu}Cf \tag{64}$$
$$a_2 = a_{\pm}^{\nu} = (x^xy^y)C^{\nu}f^{\nu} \tag{65}$$

Las ecuaciones (64) y (65) son las expresiones necesarias para convertir las actividades en molaridades y viceversa. Aunque estas expresiones pueden parecer complicadas, no lo son cuando se aplican a casos específicos. Así para un electrólito $1-1$, tal como el cloruro de sodio, de molaridad C, tenemos $x = 1$, y $y = 1$ y $\nu = 2$, y por esa razón

$$a_{\pm} = (1 \times 1)^{1/2}Cf = Cf$$
$$a_2 = a_{\pm}^2 = C^2f^2$$

De nuevo, para un electrólito del tipo 2–1, tal como el cloruro de bario, obtenemos $x = 1$, $y = 2$ y $\nu = 3$, y de aquí que

$$a_{\pm} = (1 \times 2^2)^{1/3}Cf$$
$$= \sqrt[3]{4}\, Cf$$
$$a_2 = a_{\pm}^3 = 4\, C^3f^3$$

En la tabla 11–9 se resumen las relaciones entre C, f, $a_{\pm}$ y a_2 para cierto número de electrólitos de diferente tipo. Se observará que las expresiones que derivan de las ecuaciones (64) y (65) dependen del tipo de electrólito y son idénticas para los 1–1, 2–2, 3–3; para los 1–2 y 2–1; para los 1–3 y 3–1 y para los tipos 2–3 y 3–2.

TABLA 11–9. Relación de $a_{\pm}$ y a_2 con C y f en algunos electrólitos

Tipo de electrólito	Ejemplo	x	y	ν	$C_{\pm}$	$a_{\pm} = C_{\pm}f$	$a_2 = a_{\pm}^{\nu}$
1–1	$NaCl$	1	1	2	C	Cf	C^2f^2
2–2	$CuSO_4$	1	1	2	C	Cf	C^2f^2
3–3	$AlPO_4$	1	1	2	C	Cf	C^2f^2
1–2	Na_2SO_4	2	1	3	$\sqrt[3]{4}\ C$	$\sqrt[3]{4}\ Cf$	$4\ C^3f^3$
2–1	$BaCl_2$	1	2	3	$\sqrt[3]{4}\ C$	$\sqrt[3]{4}\ Cf$	$4\ C^3f^3$
1–3	Na_3PO_4	3	1	4	$\sqrt[4]{27}\ C$	$\sqrt[4]{27}\ Cf$	$27\ C^4f^4$
3–1	$La(NO_3)_3$	1	3	4	$\sqrt[4]{27}\ C$	$\sqrt[4]{27}\ Cf$	$27\ C^4f^4$
2–3	$Ca_3(PO_4)_2$	3	2	5	$\sqrt[5]{108}\ C$	$\sqrt[5]{108}\ Cf$	$108\ C^5f^5$
3–2	$La_2(SO_4)_3$	2	3	5	$\sqrt[5]{108}\ C$	$\sqrt[5]{108}\ Cf$	$108\ C^5f^5$

Las definiciones para los coeficientes de actividad media y iónica han sido expresadas en función de la concentración en moles por litro de solución. En el trabajo electroquímico con mucha frecuencia las concentraciones se expresan en base a la molalidad, m. Entonces, las actividades de los iones se definen de manera análoga a la ecuación (57) por

$$a_+ = m_+\gamma_+ \qquad \textbf{(66a)}$$

$$a_- = m_-\gamma_- \qquad \textbf{(66b)}$$

Al repetir los argumentos anteriores con estas nuevas definiciones, se demuestra fácilmente que ahora

$$a_\pm = (x^x y^y)^{1/\nu} m\gamma \qquad (67)$$

$$a_2 = a_\pm^\nu = (x^x y^y) m^\nu \gamma^\nu \qquad (68)$$

donde γ es el *coeficiente de actividad media del electrólito* para la concentración en molalidades, y está dado por

$$\gamma = (\gamma_+^x \gamma_-^y)^{1/\nu} \qquad \textbf{(69)}$$

Con las ecuaciones (67) y (68) las expresiones de la molalidad media, $m_\pm$, esto es

$$m_\pm = (m_+^x m_-^y)^{1/\nu} \qquad \textbf{(70)}$$

y a_2 tienen en la tabla 11–9 análoga forma que para las molaridades, excepto que ahora C y f se hallan reemplazadas por m y γ. Como C y m no son idénticas, tampoco lo serán en general, f y γ. De hecho los dos coeficientes de actividad están relacionados entre sí por la expresión

$$f = \gamma\left(\frac{\rho_0 m}{C}\right) \qquad (71)$$

donde ρ_0 es la densidad del solvente puro, y m/C está dado por

$$\frac{m}{C} = \frac{1 + 0.001\ mM_2}{\rho} \qquad \textbf{(72)}$$

Aquí M_2 es el peso molecular del electrólito, mientras ρ es la densidad de la solución. Desde las ecuaciones (71) y (72) se puede demostrar que para soluciones acuosas diluidas f es esencialmente análoga a γ; sin embargo, cuando las soluciones son más concentradas los dos tienen valor diferente.

DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Las ecuaciones (64) y (65) ó (67) y (68) indican que para convertir las molaridades o molalidades en actividades deben conocerse los coeficientes de actividad media en las diversas concentraciones de un electrólito. Dichos coeficientes se determinan a partir de la presión de vapor, descenso del punto de congelación, aumento del punto de ebullición, presión osmótica,

TABLA 11–10. Coeficientes de actividad media, γ, de los electrólitos a 25°C

Molalidad m	HCl	KCl	NaOH	$CaCl_2$	H_2SO_4	$ZnSO_4$
0.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.001	0.966	0.965	—	0.888	0.830	0.734
0.005	0.929	0.927	—	0.789	0.639	0.477
0.01	0.905	0.902	0.899	0.732	0.544	0.387
0.02	0.876	0.869	0.860	0.669	0.453	0.298
0.05	0.830	0.817	0.818	0.584	0.340	0.202
0.10	0.796	0.769	0.766	0.531	0.265	0.148
0.20	0.767	0.719	0.719	0.482	0.209	0.104
0.50	0.757	0.651	0.693	0.457	0.154	0.063
1.00	0.809	0.606	0.679	0.509	0.131	0.044
1.50	0.896	0.585	0.683	0.628	0.124	0.037
2.00	1.009	0.576	0.698	0.807	0.124	0.035
3.00	1.316	0.571	0.774	—	0.141	0.041
4.00	1.762	0.579	0.888	—	0.171	—

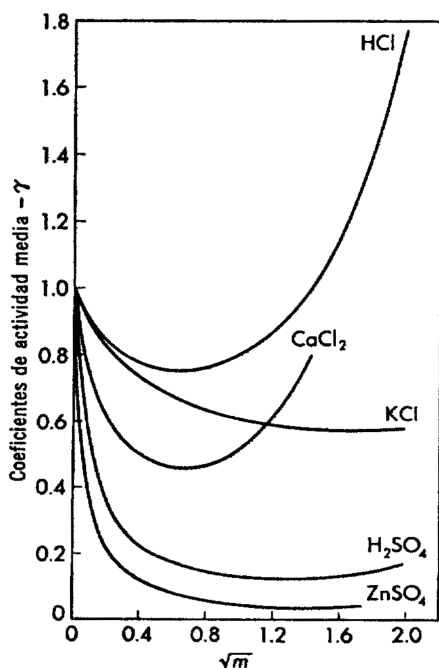


Figura 11–10. Coeficientes de actividad media de diversos electrólitos, a 25°C.

distribución, solubilidad y medición de las fuerzas electromotrices por métodos termodinámicos bien conocidos. Aunque en este libro se explican los métodos de solubilidad y de fuerza electromotriz para la evaluación de los coeficientes de actividad, los restantes procedimientos de determinación quedan fuera de nuestro alcance, remitiéndose al lector a diversos tratados sobre el tema.

Todas las evaluaciones de los coeficientes de actividad se hacen en el supuesto de que en una solución de dilución infinita $\gamma = 1$ ó $f = 1$, según la escala de concentración utilizada, es decir, que

$$\frac{m_\pm}{a_\pm} = \gamma = 1 \qquad \text{cuando } m \to 0 \tag{73}$$

o que

$$\frac{a_\pm}{C_\pm} = f = 1 \qquad \text{cuando } C \to 0 \tag{74}$$

Estas definiciones son equivalentes a la aseveración de que la actividad de un ion es igual a su concentración en las soluciones diluidas a infinito. Sobre esta base, los coeficientes de actividad de todos los electrólitos son la unidad a una concentración igual a cero. Cuando la concentración aumenta, dichos coeficientes disminuyen pasando por un mínimo y volviendo a incrementarse de nuevo considerablemente por encima de uno. En la tabla 11–10 se hallan los valores de γ para cierto número de electrólitos a 25°C, mientras que la figura 11–10 muestra una gráfica de algunos en función de $\sqrt{m}$. Aunque a concentraciones más elevadas, la conducta de γ está muy individualizada, a concentraciones más bajas las curvas convergen de una manera que depende del tipo de electrólito. Este hecho es de gran significado teórico en la explicación de la conducta termodinámica de las soluciones diluidas de los electrólitos fuertes.

LA TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL SOBRE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

La teoría de Debye-Hückel intenta explicar los coeficientes de actividad de los electrólitos en función de las atracciones electrostáticas que operan entre los iones en una solución. Los autores comienzan suponiendo que las partículas en solución se hallan cargadas eléctricamente y sometidas a la ley de Coulomb, esto es, que las fuerzas de atracción o repulsión entre las cargas varían directamente como el producto de las cargas q_1 y q_2, e inversamente al cuadrado de las distancias r entre ellas.

$$\text{Fuerza} = \frac{1}{D}\left(\frac{q_1 q_2}{r^2}\right) \tag{75}$$

La constante de proporcionalidad D, llamada *constante dieléctrica,* depende del medio en el cual se encuentran las cargas, en nuestro caso el

solvente. Como un resultado de estas fuerzas, la distribución de los iones a través de la solución no está dispuesta al azar, sino que cualquier ion central positivo se encuentra rodeado de una atmósfera de otros iones diferentes, cuya carga neta es negativa, y lo inverso sucede con un ion negativo. Debido a la presencia de una atmósfera alrededor de un ion, existe un potencial que se establece en su superficie, cuya magnitud demostraron Debye y Hückel que valía

$$\mathcal{E}_i = \frac{-z_i e \kappa}{D(1 + \kappa a_i)} \tag{76}$$

En esta ecuación z_i es la valencia del ion central, e la carga del electrón, a_i el diámetro iónico, y κ es

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2 \Sigma n_i z_i^2}{DkT}} \tag{77}$$

donde k es la constante del gas por *molécula,* esto es, R/N, T la temperatura absoluta, y n_i el número de iones de cualquier naturaleza por centímetro cúbico de solución. La sumatoria en la ecuación (77) debe efectuarse con todos los iones presentes en una solución dada. κ tiene las dimensiones del recíproco de la longitud y debe considerarse como el recíproco del espesor promedio de la atmósfera iónica alrededor de un ion.

La presencia de un potencial $\mathcal{E}_i$ en la superficie de un ion debida a la atmósfera iónica da a la solución una energía libre eléctrica F_e

$$F_e = \frac{-z_i^2 e^2 \kappa}{2\,D(1 + \kappa a_i)} \tag{78}$$

en exceso sobre la que la solución tendría si la atmósfera iónica que resulta de las atracciones electrostáticas no estuvieran presentes. Este exceso F_e se encuentra termodinámicamente relacionado con el coeficiente de actividad del ion f_i por la relación

$$F_e = kT \ln f_i \tag{79}$$

y de aquí que, a partir de las ecuaciones (78) y (79), se obtiene

$$\ln f_i = \frac{-z_i^2 e^2 \kappa}{2\,kTD(1 + \kappa a_i)} \tag{80}$$

Al introducir en la ecuación (80) el valor de κ de la (77), y la concentración de los iones C_i en pesos iónicos gramo por litro desde la igualdad

$$C_i = \frac{n_i}{N} \times 1000$$

la ecuación (80) se transforma en

$$\log_{10} f_i = \frac{-A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B a_i \sqrt{\mu}} \tag{81}$$

Para una temperatura y solvente dados, A y B en esta ecuación son constantes definidas por

$$A = \frac{e^3}{2.303(DkT)^{3/2}}\sqrt{\frac{2\,\pi N}{1000}} \tag{82}$$

$$B = \sqrt{\frac{8\,\pi N e^2}{1000\,DkT}} \tag{83}$$

mientras que μ es la fortaleza iónica de la solución (véase la pág. 345), esto es

$$\mu = \frac{1}{2}\Sigma C_i z_i^2 \tag{84}$$

La ecuación (81) da *el coeficiente de actividad de un ion* como una función de la fortaleza iónica de la solución. Como experimentalmente lo que se evalúa es el coeficiente de actividad media del electrólito, f, la ecuación (81) debe transformarse con ayuda de la ecuación (60) al logaritmo del coeficiente de actividad media. El resultado es

$$\log_{10} f = \frac{-Az_+z_-\sqrt{\mu}}{1 + Ba'_i\sqrt{\mu}} \tag{85}$$

donde a'_i es ahora un diámetro iónico promedio. En la tabla 11–11 se dan las constantes A y B de esta ecuación en el caso del *agua como solvente* a diversas temperaturas. Se supone que el diámetro iónico medio a_i satisface

Tabla 11–11. Constantes de Debye-Hückel, A y B, para el agua como solvente

t (°C)	A	B
0	0.4883	0.3241 × 10^8
15	0.5002	0.3267
25	0.5091	0.3286
40	0.5241	0.3318
55	0.5410	0.3353
70	0.5599	0.3392

los datos. Sin embargo, para *las soluciones muy diluidas* $Ba'_i\sqrt{\mu}$ es pequeño comparado con la unidad y puede despreciarse. Entonces obtenemos

$$\log_{10} f = -Az_+z_-\sqrt{\mu} \tag{86}$$

que es *la ecuación límite de Debye-Hückel para los coeficientes de actividad de los electrólitos fuertes.*

A causa de la necesidad de hacer ciertas simplificaciones por la complejidad matemática de la derivación, la teoría de Debye-Hückel, y alguna de sus ecuaciones como la (85), es aplicable sólo a las *soluciones diluidas.* Además, la ecuación (86) debe verse como una ley límite para la conducta de los coeficientes de actividad en las *soluciones muy diluidas.* De acuerdo con la ecuación (86) los coeficientes de actividad de todos los electrólitos fuertes a dilución elevada deberían estar determinados para un solvente y una temperatura dadas, sólo por la fortaleza iónica de la solución y el tipo de valencia (z_+z_-) del electrólito, y de ninguna manera por la naturaleza de aquél. Una gráfica de $-\log f$ contra $\sqrt{\mu}$ en todos los electrólitos debe dar líneas rectas que pasan por el origen, y la pendiente de las mismas será una función de z_+z_-. Para los electrólitos 1–1 esta pendiente sería A; para los 1–2 ó 2–1, $2A$; para los 1–3 ó 3–1, $3A$, etc. En la figura 11–11 se comprueba que estos requisitos se cumplen por los datos experimentales en soluciones

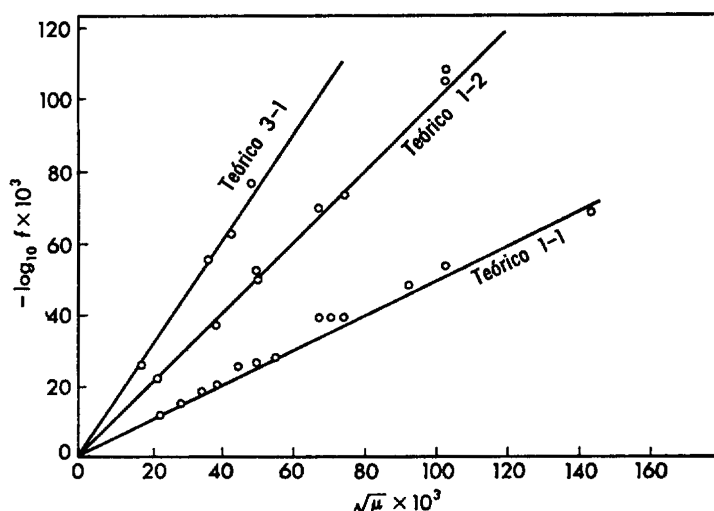


Figura 11–11. Prueba de la ley límite de Debye-Hückel a 15°C.

muy diluidas. En ésta se encuentran graficados los valores de $-\log f$ de los diversos complejos amínicos de cobalto en solución acuosa como una función de la raíz cuadrada de la fortaleza iónica. Los puntos son los valores de $-\log f$ experimentalmente observados por Brönsted y LaMer[9] a partir de las mediciones de solubilidad, mientras que las líneas sólidas dan las gráficas predichas por la teoría. Al considerar las dificultades involucradas en la determinación de las solubilidades en tales soluciones diluidas, la concordancia entre la teoría y la experiencia debe considerarse satisfactoria. Se han llevado a cabo pruebas análogas para otras sustancias; por esa razón,

[9] Brönsted y LaMer, *J. Am. Chem. Soc.,* 46, 555 (1924).

sucede que para los electrólitos fuertes en las soluciones sumamente diluidas la ley límite de Debye y Hückel representa la conducta de los coeficientes de actividad hasta $\sqrt{\mu} = 0.1$ o menores para electrólitos con z_+z_- hasta un valor de tres. Con tipos de valencia mayores que $z_+z_- = 3$ la concordancia no llega hasta $\sqrt{\mu} = 0.1$.

Para reproducir los coeficientes de actividad en función de la $\sqrt{\mu}$ para fortalezas iónicas mayores que $\sqrt{\mu} = 0.1$, debe usarse la ecuación (85) que es más completa. Con una elección más apropiada de a'_i, que debe ser del orden del diámetro atómico, esto es, varios angstroms, los coeficientes de actividad de los electrólitos 1–1 pueden reproducirse incluso cuando $C = 0.1$, y en los de tipo 2–1 en las proximidades de $C = 0.05$. Hückel y otros han señalado que la ecuación (85) puede ampliarse más, por introducción de otro término linear en μ, pero para nuestro propósito esta modificación no es necesaria y no se discutirá.

Aunque la ley de Debye-Hückel fue propuesta originalmente para los electrólitos fuertes, nada impide su aplicación a los *débiles*. Esta ampliación se ilustrará más tarde en el capítulo.

CONSTANTES DE IONIZACION DE LOS ACIDOS DEBILES

El principio de la constante de equilibrio no es aplicable a la ionización de los electrólitos fuertes porque, como hemos visto, se hallan disociados totalmente. En consecuencia, nos concierne tratar sólo con los equilibrios de ionización de los electrólitos débiles, esto es, la ionización de ácidos y bases débiles.

El equilibrio de ionización de cualquier ácido monobásico débil, tal como el acético, puede representarse mediante la ecuación



$$HA = H^+ + A^-$$

cuya constante termodinámica de ionización K_a está dada por

$$K_a = \frac{a_{H^+}a_{A^-}}{a_{HA}} \tag{87}$$

Introduciendo los coeficientes de actividad y concentraciones en lugar de las actividades, la ecuación (87) resulta

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{(C_{H^+}f_{H^+})(C_{A^-}f_{A^-})}{(C_{HA}f_{HA})} \\ &= \left(\frac{C_{H^+}C_{A^-}}{C_{HA}}\right)\left(\frac{f_{H^+}f_{A^-}}{f_{HA}}\right) \end{aligned} \tag{88}$$

Ahora bien, para una concentración total de ácido C con un grado de ionización α la concentración de HA será $C_{HA} = C(1 - \alpha)$, mientras que la

de los iones será $C_{H^+} = C_{A^-} = C\alpha$. Al sustituir estos valores en la ecuación (88), tenemos

$$K_a = \frac{(C\alpha)(C\alpha)}{C(1-\alpha)}\left(\frac{f_{H^+}f_{A^-}}{f_{HA}}\right)$$

$$= \left(\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}\right)\left(\frac{f_{H^+}f_{A^-}}{f_{HA}}\right)$$

$$= K'_a K_f \qquad (89)$$

donde

$$K'_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \qquad (90)$$

es la constante de ionización del ácido en función de las concentraciones, mientras que

$$K_f = \frac{f_{H^+}f_{A^-}}{f_{HA}} \qquad (91)$$

es la relación de los coeficientes de actividad. En soluciones diluidas K_f será muy próxima a la unidad, y K_a será esencialmente igual a K'_a. Sin embargo, en soluciones más concentradas es necesario introducir una corrección a K'_a para las desviaciones de los coeficientes de actividad respecto a la unidad.

El uso de las ecuaciones anteriores para calcular K'_a y K_a se ilustra con los datos de la ionización del ácido acético obtenidos de mediciones de la conductancia realizadas por MacInnes y Shedlovsky.[10] La primera columna

Tabla 11–12. La constante de ionización del ácido acético a 25°C

C	α	K'_a	K_a
0.00002801	0.5393	1.77×10^{-5}	1.75×10^{-5}
0.0001114	0.3277	1.78	1.75
0.0002184	0.2477	1.78	1.75
0.001028	0.1238	1.80	1.75
0.002414	0.08290	1.81	1.75
0.005912	0.05401	1.82	1.75
0.009842	0.04222	1.83	1.75
0.02000	0.02988	1.84	1.74
0.05000	0.01905	1.85	1.72
0.10000	0.01350	1.85	1.70

en la tabla 11–12 señala las concentraciones del ácido, mientras que la segunda da el grado de ionización del ácido evaluado de la ecuación (50), esto es, $\alpha = \Lambda/\Lambda_e$. Las constantes de concentración de ionización K'_a calculadas desde C y α por medio de la ecuación (90), se dan en la tercera

[10] MacInnes y Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1429 (1932).

columna. Se observará que aunque los valores de K'_a muestran una constancia relativamente satisfactoria, hay un incremento consistente de K'_a con la concentración. Esta alza se debe a no tomar en cuenta K_f en la ecuación (89). Para tomarlo procedemos así. Al tomar logaritmos de esta ecuación resulta

$$\begin{aligned}\log K_a &= \log K'_a + \log K_f \\ &= \log K'_a + \log \frac{f_{H^+} f_{A^-}}{f_{HA}}\end{aligned} \qquad \textbf{(92)}$$

como f_{HA} es el coeficiente de actividad de una molécula no disociada, no puede hallarse muy distante de la unidad. Pero $f_{H^+} \cdot f_{A^-} = f^2$, y entonces

$$\log f_{H^+} \cdot f_{A^-} = 2 \log f$$

e introduciendo la ley límite de Debye y Hückel, ecuación (86), hallamos para $2 \log f$ a 25°C con $z_+ = z_- = 1$

$$\begin{aligned}2 \log f &= -2\, A z_+ z_- \sqrt{\mu} \\ &= -1.018 \sqrt{\mu}\end{aligned} \qquad \textbf{(93)}$$

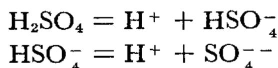
La fortaleza iónica de la solución es en este caso la mitad de la *concentración iónica* total, esto es, $\mu = C\alpha$. Al insertar este valor de μ en la ecuación (93), y sustituir la ecuación (93) en (92), obtenemos finalmente para el $\log K_a$

$$\log K_a = \log K'_a - 1.018 \sqrt{C\alpha} \qquad \textbf{(94)}$$

Los valores de K_a calculados mediante la ecuación (94) se muestran en la última columna de la tabla 11–12. Se observará que dentro del intervalo de validez de la ley límite de Debye-Hückel los valores de K_a son ahora constantes y no presentan el alza mostrado por K'_a. En consecuencia, la constante termodinámica de ionización del ácido acético a 25°C es 1.75×10^{-5}.

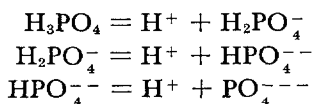
Aunque estrictamente hablando las constantes de ionización deberían expresarse siempre en actividades, para muchos fines no se introduce un error apreciable al usar K_a en vez de K'_a o viceversa. De aquí, que en lo sucesivo seguiremos la práctica de expresar las constantes de ionización en función de las concentraciones en lugar de las actividades en nuestros cálculos.

Los ácidos que poseen más de un hidrógeno ionizable, no se ionizan en una sola etapa, sino en varias. Así el sulfúrico ioniza en dos etapas que son



$$\begin{aligned}H_2SO_4 &= H^+ + HSO_4^- \\ HSO_4^- &= H^+ + SO_4^{--}\end{aligned}$$

mientras que el ácido fosfórico disocia en tres pasos



$$\begin{aligned}H_3PO_4 &= H^+ + H_2PO_4^- \\ H_2PO_4^- &= H^+ + HPO_4^{--} \\ HPO_4^{--} &= H^+ + PO_4^{---}\end{aligned}$$

En cualquier ácido dibásico la ionización primaria es más completa que la segunda, mientras que en los tribásicos la disociación primaria es mayor que la segunda, y ésta mayor que la tercera. Cada estado constituye un equilibrio verdadero con una constante de ionización. En el caso del ácido sulfúrico el primer grado de disociación es total, por ser un ácido fuerte, pero el segundo es incompleto, y de aquí que para este estado resulta la constante

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{SO_4^{--}}}{a_{HSO_4^-}}$$

En el ácido fosfórico los tres grados involucran una ionización parcial, y así resultan tres constantes, una para cada caso, cuya magnitud a 25°C es $K_{a_1} = 7.5 \times 10^{-3}$, $K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8}$ y $K_{a_3} = 4.8 \times 10^{-13}$, indicando que para una cierta concentración de ácido, la extensión de disociación de cada estado disminuye marcadamente del primero al tercero. En efecto, calculemos a partir de las constantes anteriores las concentraciones de las diferentes especies iónicas y moleculares en una solución 0.0233 molar de ácido fosfórico donde la concentración de los iones hidrógeno es 0.01 aproximadamente, y encontraremos

$$C_{H_3PO_4} = 0.0133 \qquad C_{HPO_4^{--}} = 6 \times 10^{-8}$$
$$C_{H_2PO_4^-} = 0.01 \qquad C_{PO_4^{---}} = 2.9 \times 10^{-18}$$

Estas cifras muestran que aún las soluciones diluidas del ácido fosfórico puro constan esencialmente de H_3PO_4, H^+ y $H_2PO_4^-$ y que en ellas no existen prácticamente iones PO_4^{---}.

CONSTANTES DE IONIZACION DE LAS BASES DEBILES

Cualquier base débil, tal como el hidróxido de amonio, se disocia según la ecuación



$$BOH = B^+ + OH^- \tag{95}$$

En este proceso la constante termodinámica de ionización de la base es K_b

$$K_b = \frac{a_{B^+} a_{OH^-}}{a_{BOH}} \tag{96}$$

mientras que K'_b es

$$K'_b = \frac{C_{B^+} C_{OH^-}}{C_{BOH}} \tag{97}$$

Como en los ácidos débiles, las dos constantes K_b y K'_b son idénticas sólo en soluciones diluidas. De otra manera se cumple

$$K_b = K'_b K_f \tag{98}$$

donde K_f es de nuevo la relación del coeficiente de actividad de las diversas

especies. Emplearemos K_b' expresada en unidades de concentración como una aproximación suficiente a K_b.

DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE IONIZACION

Las constantes de ionización de los ácidos y bases débiles pueden determinarse a partir de los datos de conductancia, y de las mediciones de la concentración de los iones hidrógeno de una solución dada de los ácidos o bases en presencia de sus sales. El método conductimétrico fue explicado al hablar de la constante de ionización del ácido acético. Ahora, nuestra atención se concentra en la evaluación de las constantes de ionización a partir de las mediciones de la concentración del ion hidrógeno.

Con este fin consideremos específicamente una solución de ácido acético de concentración C que contiene también acetato sódico de concentración C'. Si la de los iones hidrógeno es C_{H^+}, la de ácido sin disociar es $C_{HA} = C - C_{H^+}$, mientras que la de los iones de acetato es la debida a la ionización más la proporcionada por la sal totalmente disociada. Como en la disociación del ácido resultan cantidades equivalentes de hidrógeno y ion acético, la concentración de éste será C_{H^+}, y $C_{A^-} = (C_{H^+} + C')$. En función de estas cantidades, la constante de ionización de los ácidos se convierte en

$$K_a' = \frac{C_{H^+}C_{A^-}}{C_{HA}} = \frac{C_{H^+}(C_{H^+} + C')}{C - C_{H^+}} \tag{99}$$

TABLA 11–13. Constantes de ionización de los ácidos débiles a 25°C

Acido	Fórmula	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
Arsénico	H_3ASO_4	5.0×10^{-3}	8.3×10^{-8}	6×10^{-10}
Bórico	H_3BO_3	5.80×10^{-10}		
Carbónico	H_2CO_3	4.52×10^{-7}	4.69×10^{-11}	
Hidrociánico	HCN	7.2×10^{-10}		
Yódico	HIO_3	1.67×10^{-1}		
Fosfórico	H_3PO_4	7.52×10^{-3}	6.23×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Fosforoso	H_3PO_3	1.6×10^{-2}	7×10^{-7}	
Sulfúrico	H_2SO_4	fuerte	1.01×10^{-2}	
Sulfuroso	H_2SO_3	1.72×10^{-2}	6.24×10^{-8}	
Fórmico	$HCOOH$	1.77×10^{-4}		
Acético	CH_3COOH	1.75×10^{-5}		
Propiónico	C_2H_5COOH	1.34×10^{-5}		
Cloracético	$CH_2ClCOOH$	1.38×10^{-3}		
Dicloracético	$CHCl_2COOH$	5×10^{-2}		
Benzoico	C_6H_5COOH	6.29×10^{-5}		
Oxálico	$(COOH)_2$	5.02×10^{-2}	5.18×10^{-5}	
Fenol	C_6H_5OH	1.20×10^{-10}		

Por esa razón si conocemos C y C', todo lo que se precisa es medir C_{H^+} para hallar K'_a.

Consideraciones análogas se aplican a la determinación de las constantes de ionización de las bases. Así con el hidróxido de amonio cuando su concentración es C en presencia de otra C' de cloruro de amonio, la constante de ionización K'_b toma la forma

$$K'_b = \frac{C_{OH^-}(C_{OH^-} + C')}{C - C_{OH^-}} \qquad \textbf{(100)}$$

Como se demostrará enseguida, la concentración de los iones hidrógeno y oxhidrilo en solución acuosa se hallan relacionados en forma fija, de manera que al conocer C_{H^+}, C_{OH^-} queda determinada. De aquí que por medición de la concentración del *ion hidrógeno* en la solución de la base y su sal, resulta determinada C_{OH^-}, y K'_b se deduce a partir de la ecuación (100).

En la tabla 11–13 se señalan las constantes de ionización de algunos ácidos débiles a 25°C, mientras que en la tabla 11–14 se dan las constantes de ionización de algunas bases débiles a la misma temperatura.

TABLA 11–14. Constantes de ionización de las bases débiles a 25°C

Base	Fórmula	K_b
Amoniaco	NH_4OH	1.81×10^{-5}
Hidróxido de plata	$AgOH$	1.1×10^{-4}
Metil-amina	$(CH_3)NH_2$	4.38×10^{-4}
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	5.12×10^{-4}
Trimetilamina	$(CH_3)_3N$	5.21×10^{-5}
Etilamina	$(C_2H_5)NH_2$	5.6×10^{-4}
Anilina	$(C_6H_5)NH_2$	3.83×10^{-10}
Hidracina	$NH_2 \cdot NH_2$	3×10^{-6}
Piridina	C_6H_5N	1.4×10^{-9}
Urea	$CO(NH_2)_2$	1.5×10^{-14}

CALCULOS QUE INVOLUCRAN A LAS CONSTANTES DE IONIZACION

Cuando se conoce la constante de ionización de un ácido o base, es posible calcular fácilmente el grado de ionización y la concentración de las especies presentes en la solución bajo diversas condiciones dadas. Daremos dos ejemplos del procedimiento.

Cálculo de grado de ionización de ácidos y bases puros. Supongamos que se desea calcular el grado de ionización y las concentraciones de las diversas especies en solución de un ácido monobásico a una concentración C.

Si α es el grado de ionización, entonces de acuerdo con la ecuación (90)

$$K'_a = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \tag{90}$$

de la cual se deduce que

$$\alpha = \frac{-K'_a + \sqrt{(K'_a)^2 + 4K'_aC}}{2C} \tag{101}$$

Cuando K'_a es pequeña lo será también α, y el denominador en la ecuación (90) será esencialmente la unidad. Bajo estas condiciones la ecuación de α se reduce a

$$\alpha = \sqrt{\frac{K'_a}{C}} \tag{102}$$

Conocida α, se obtienen fácilmente C_{HA}, C_{H^+} y C_{A^-}. De una manera totalmente análoga se puede calcular α y las concentraciones en la ionización de las bases.

Grado de ionización en presencia de un ion común. Cuando la solución de un ácido o base débiles contiene también una sustancia que posee un ion común con el electrólito débil, se reduce el grado de ionización de este último. La generalidad de esta afirmación se ilustra con el ejemplo siguiente: supongamos que existe una solución C molar de ácido propiónico, junto con propionato de sodio cuya concentración es C'. Si α es, de nuevo, el grado de ionización, resulta $C_{HA} = C(1 - \alpha)$, y $C_{H^+} = C\alpha$. Pero la concentración del ion propiónico es ahora la debida a la ionización, $C\alpha$, más la proporcionada por la sal, C', esto es, $C_{A^-} = (C\alpha + C')$. Al colocar estas concentraciones en la expresión de K'_a tenemos

$$\begin{aligned} K'_a &= \frac{C_{H^+}C_{A^-}}{C_{HA}} \\ &= \frac{(C\alpha)(C\alpha + C')}{C(1 - \alpha)} \\ &= \frac{\alpha(C\alpha + C')}{(1 - \alpha)} \end{aligned} \tag{103}$$

y de aquí

$$\alpha = \frac{-(C' + K'_a) + \sqrt{(C' + K'_a)^2 + 4K'_aC}}{2C} \tag{104}$$

Cuando podemos hacer $(1 - \alpha) = 1$, la ecuación (104) se transforma en

$$\alpha = \frac{-C' + \sqrt{(C')^2 + 4K'_aC}}{2\,C} \tag{105}$$

Además, con valores pequeños de K'_a no se introduce error significativo

no sólo cuando se descarta α en el denominador de la ecuación (103), sino también $C\alpha$ comparada con C' en el numerador, y entonces resulta

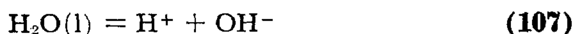
$$K'_a = C'\alpha$$

$$\alpha = \frac{K'_a}{C'} \qquad \textbf{(106)}$$

La comparación de las ecuaciones (102) y (106) muestra que α es menor en el último caso.

PRODUCTO IONICO DEL AGUA

Mediciones de la conductancia y otras evidencias indican definitivamente que el agua se ioniza de acuerdo con la ecuación



$$H_2O(l) = H^+ + OH^- \qquad \textbf{(107)}$$

En esta disociación, la constante de equilibrio es

$$K = \frac{a_{H^+}a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \qquad \textbf{(108)}$$

Sin embargo, puesto que la ionización es muy ligera, la actividad del agua en cualquier solución acuosa permanece constante y puede incluirse en K. La ecuación (108) resulta entonces

$$K_w = Ka_{H_2O} = a_{H^+}a_{OH^-} \qquad \textbf{(109)}$$

a K_w se le denomina *producto iónico del agua,* e indica que en cualquier solución acuosa los iones hidrógeno y oxhidrilo deben encontrarse presentes y que el producto de sus actividades es constante. Esta, en función de las concentraciones, se describe así

$$K'_w = C_{H^+}C_{OH^-} \qquad \textbf{(110)}$$

donde K'_w difiere de K_w por el producto de los coeficientes de actividad de los iones. En las soluciones de baja fortaleza iónica K'_w es esencialmente igual a K_w.

El valor de K'_w puede encontrarse en la tabla 11–8 que contiene los datos de la conductancia del agua pura según fueron establecidos por Kohlrausch y Heydweiller. Estos datos dan el grado de ionización del agua a 25°C, $\alpha = 1.9 \times 10^{-9}$. Ahora bien, como un litro de agua a 25°C pesa 997.07 g, y como el peso molecular del agua es 18.016, la concentración molar C del agua es $C = 997.07/18.016 = 55.34$ molar. Conociendo C y α se deduce que las concentraciones iónicas son

$$\begin{aligned} C_{H^+} = C_{OH^-} &= C\alpha \\ &= 55.34 \times 1.9 \times 10^{-9} \\ &= 1.05 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

y por esa razón K'_w a 25°C es

$$K'_w = C_{H^+}C_{OH^-}$$
$$= (1.05 \times 10^{-7})^2$$
$$= 1.10 \times 10^{-14}$$

En la tabla 11–15 se dan los mejores valores actuales de K_w a ciertas temperaturas. Un punto de interés en esta tabla es que el producto iónico del agua es 1×10^{-14} a 25°C. A otras temperaturas la constante tiene distintos valores, y en consecuencia la concentración de los iones hidrógeno y oxhidrilo en agua pura a estas temperaturas *no* serán iguales que a 25°C, esto es, 1×10^{-7} g de peso iónico por litro.

TABLA 11–15. Producto iónico del agua, K_w, a diversas temperaturas

Temperatura °C	K_w
0	0.114×10^{-14}
10	0.292
25	1.008
40	2.919
60	9.614

Como el principio del producto iónico se mantiene en cualquier solución donde haya agua presente, esta constante se emplea para calcular las concentraciones de los iones hidrógeno y oxhidrilo presentes en tales soluciones. Por ejemplo, en una solución acuosa 0.001 molar de hidróxido sódico a 25°C, $C_{OH^-} = 0.001$, y por lo tanto, la concentración de los iones hidrógeno debe ser

$$C_{H^+} = \frac{K'_w}{C_{OH^-}}$$
$$= \frac{1.01 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-3}}$$
$$= 1.01 \times 10^{-11}$$

Análogamente se calcula la concentración de los iones hidroxilo en cualquier solución ácida.

pH y pOH

Al pasar de soluciones ácidas a alcalinas la concentración del ion hidrógeno varía muy ampliamente. Para dar un medio conveniente de expresión a la concentración de los iones hidrógeno sin tener que utilizar exponentes negativos, sugirió Sorensen el uso de la *escala pH* (poder de hidrógeno),

y en base a ella tenemos

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \tag{111}$$

esto es, la actividad del ion hidrógeno de una solución es igual a 10^{-pH}. Así, para una solución de $pH = 4$, $a_{H^+} = 10^{-4}$ y para otra de $pH = 12$, $a_{H^+} = 10^{-12}$. Análogamente la actividad de los iones oxhidrilo pueden expresarse en *escala pOH* mediante la definición

$$pOH = -\log_{10} a_{OH^-} \tag{112}$$

Como para cualquier solución acuosa $a_{H^+}a_{OH^-} = K_w$, tenemos

$$-\log_{10} a_{H^+} - \log_{10} a_{OH^-} = -\log_{10} K_w$$

y por esa razón

$$pH + pOH = -\log_{10} K_w \tag{113}$$

De esta ecuación se deduce que la suma del pH y pOH para cualquier solución acuosa debe ser siempre una constante igual a $-\log_{10} K_w$ y de aquí que cuando el pH de la solución asciende el pOH debe disminuir, y viceversa. La condición de neutralidad se establece cuando las concentraciones iónicas de hidrógeno y oxhidrilo sean iguales, y deberán serlo también el pH y el pOH. Entonces

$$pH = pOH = \frac{-\log_{10} K_w}{2} \tag{114}$$

Cualquier solución que tiene un pH menor que $-\frac{1}{2}\log_{10} K_w$ será ácida, mientras que otra cuyo pH sea mayor a aquel valor será alcalina.

En el caso específico de las soluciones acuosas a 25°C, $K_w = 1 \times 10^{-14}$, y $-\log_{10} K_w = 14$. A esta temperatura, tendremos $pH + pOH = 14$, y la solución neutra tiene un pH de siete. Los valores menores de este número indican acidez y los mayores del mismo basicidad.

SOLUCIONES REGULADORAS

Son las constituidas de un ácido o una base y una de sus sales, poseen capacidad para resistir a las variaciones en mayor o menor grado del pH, cuando se adiciona algo de ácido o base y por este hecho se denominan *soluciones reguladoras* o simplemente *reguladores*. Son particularmente efectivas las mezclas en las cuales el ácido o base involucrado es débil.

La acción reguladora de una solución de ácido débil HA en presencia de una de sus sales se explica de la manera siguiente: en cualquier mezcla de ácido y sal el equilibrio de ionización del ácido determina la concentración del ion hidrógeno de la solución. Cuando se añaden iones hidrógeno por adición de ácido, el equilibrio se altera y para restablecerse de nuevo los iones hidrógeno en exceso se recombinan con los aniones de la sal para formar moléculas de ácido sin disociar HA, y por lo tanto el pH de la solu-

ción se invierte a un valor no muy distinto del original. Si por el contrario se adiciona alguna base a la mezcla de ácido y sal, el exceso de iones oxhidrilo altera el equilibrio de ionización del agua. Para restablecerlo otra vez, los iones hidrógeno y oxhidrilo se combinan para dar agua. Como esta reacción provoca una disminución de iones hidrógeno, se modifica también el equilibrio de ionización del ácido y para su restablecimiento se disocia algo de este HA para darnos de nuevo los iones hidrógeno necesarios. El resultado de todos estos cambios es que el exceso de iones hidrógeno está neutralizado esencialmente, y la solución se invierte a un pH muy próximo a su valor original. Estas consideraciones se aplican sólo cuando la cantidad de ácido o base agregadas a la solución reguladora no es lo suficientemente grande como para alterar la relación de ácido a sal.

De una manera similar se explica la acción reguladora de las soluciones de una base débil y una de sus sales. El pH particular para el cual es efectiva una solución reguladora está determinado por la relación del ácido o base a su sal presente y por la magnitud de la constante de ionización del ácido o base. Así, para un ácido débil la actividad del ion hidrógeno está determinada desde la constante de ionización por

$$a_{H^+} = K_a \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} \tag{115}$$

mientras que para una base débil la actividad del ion oxhidrilo está gobernada por

$$a_{OH^-} = K_b \frac{a_{BOH}}{a_{B^+}} \tag{116}$$

Cuando las relaciones de actividad del ácido o base a la sal son la unidad, estas ecuaciones se reducen a $a_{H^+} = K_a$ y $a_{OH^-} = K_b$. Cuando no son la unidad, a_{H^+} y a_{OH^-} deben evaluarse de las ecuaciones (115) ó (116).

Los *reguladores* se emplean siempre que se desean soluciones de pH conocido, o cuando es necesario mantenerlo constante. MacIlvaine ha descrito la forma de preparar soluciones reguladoras de un intervalo de pH definido que oscila entre 3.4 y 8.0 con intervalos de variación de 0.2 unidades, mediante el uso del fosfato disódico y el ácido cítrico en diversas proporciones. Otro sistema para el cual el pH varía desde 1 a 10 también con intervalos de 0.2 fue propuesto por Clark y Lubs. Los detalles de esta preparación se encuentran en el manual de Lange.[11]

CONCEPTO GENERALIZADO DE ACIDOS Y BASES

El término *ácido* se usa generalmente para significar cualquier sustancia que en solución da iones hidrógeno, y *base* aquélla que produce iones oxhi-

[11] N. A. Lange, *Handbook of Chemistry*, Handbook Publishers, Inc., Sandusky, Ohio, 1956.

drilo. Aunque estas definiciones estrechas de ácido y base son satisfactorias para algunos fines de soluciones acuosas, son insuficientes para describir todos los fenómenos observados bien sea en agua, o en solventes no acuosos.

Hasta ahora hemos considerado al ion hidrógeno como constituido por un átomo de hidrógeno con el electrón removido, esto es, un *protón*. Sin embargo, Brönsted[12] ha demostrado que el cambio de energía libre de la reacción $H^+ + H_2O(l) = H_3O^+$ es extremadamente grande y negativa, y de aquí que la constante de equilibrio de esta reacción debe ser muy grande. Los iones H^+ como tales, son prácticamente inexistentes en medio acuoso y lo que consideramos como un hidrogenión en realidad es el protón hidratado H_3O^+ que se conoce con los nombres de *hidronio, hidroxonio* o ion *oxonio*. De igual manera, ciertos estudios realizados por Dole[13] sobre el electrodo de vidrio, así como sobre la cinética de las reacciones sometidas a la acción catalítica de los ácidos han llevado a la conclusión de que el protón se encuentra solvatado.

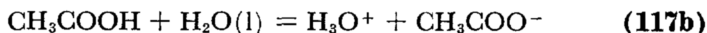
Estas y otras consideraciones condujeron a Brönsted[14] y Lowry[15] a redefinir el concepto de ácido y base. Definieron al *ácido* como una *sustancia capaz de dar un protón a otra,* y a una *base como cualquier sustancia que acepta un protón de un ácido.* En otras palabras, un ácido es una sustancia tal que, con carga o sin ella, actúa como *donadora de protones,* y es una *base* cuando es *aceptora.* Inherente a estas nuevas definiciones de ácido y base está el hecho de que cuando un ácido cede protones debe existir una base capaz de recibirlos; y viceversa.

Las diferencias entre este *concepto generalizado de ácidos y bases* y el más antiguo se comprenderá mejor con algunos ejemplos. Según ambos puntos de vista el ácido acético es un ácido. Sin embargo, mientras que el concepto antiguo representa la ionización según el proceso



$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^- \qquad \textbf{(117a)}$$

el concepto generalizado lo representa así



$$CH_3COOH + H_2O(l) = H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad \textbf{(117b)}$$

En esta última ecuación el ácido acético dona un protón a una molécula de agua que actúa como base, para formar un ion hidronio y uno de acetato. Además, como el H_3O^+ puede ceder un protón al ion acetato para formar ácido acético y agua, debe ser por sí mismo un ácido, mientras que el CH_3COO^- se comportará como una base. En consecuencia, cualquier interacción de un ácido y una base debe siempre conducir a la formación de otro ácido y base diferentes; es decir

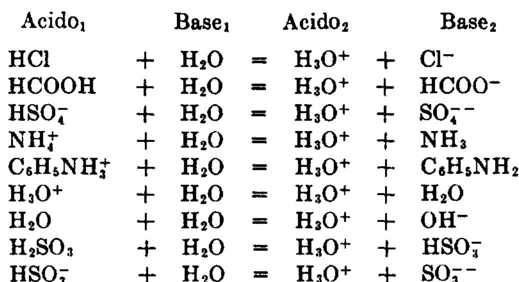


$$\text{Acido}_1 + \text{Base}_1 = \text{Acido}_2 + \text{Base}_2 \qquad \textbf{(118)}$$

[12] Brönsted, *Chem Rev.,* 5, 231 (1928).
[13] Dole, *J. Am. Chem. Soc.,* **54,** 2120, 3095 (1932).
[14] Brönsted, *Chem. Rev.,* 5, 231 (1928); *Rec. trav. chim.,* **42,** 718 (1923).
[15] Lowry, *J. Chem. Soc.,* **123,** 848 (1923).

La base$_2$ que se origina del ácido$_1$ es la base conjugada del ácido$_1$. Análogamente, el ácido$_2$ que resulta de la base$_1$ se llama conjugado de esta base.

Al ampliar este argumento, obtenemos la formulación siguiente para la ionización en el agua de un número de ácidos generalizados:



Acido$_1$		Base$_1$		Acido$_2$		Base$_2$
HCl	+	H_2O	=	H_3O^+	+	Cl^-
$HCOOH$	+	H_2O	=	H_3O^+	+	$HCOO^-$
HSO_4^-	+	H_2O	=	H_3O^+	+	SO_4^{--}
NH_4^+	+	H_2O	=	H_3O^+	+	NH_3
$C_6H_5NH_3^+$	+	H_2O	=	H_3O^+	+	$C_6H_5NH_2$
H_3O^+	+	H_2O	=	H_3O^+	+	H_2O
H_2O	+	H_2O	=	H_3O^+	+	OH^-
H_2SO_3	+	H_2O	=	H_3O^+	+	HSO_3^-
HSO_3^-	+	H_2O	=	H_3O^+	+	SO_3^{--}

A partir de estos ejemplos se observa que al lado de las sustancias consideradas ordinariamente como ácidos, también lo son otras como el H_3O^+, H_2O, NH_4^+, $C_6H_5NH_3^+$ y otras donadoras de protones. Tampoco las bases son únicamente las que poseen iones oxhidrilo, sino también los aniones de los ácidos, agua, amoniaco, anilina, HSO_3^- y otros aceptores de protones. Se observará que el agua puede actuar tanto como ácido o como base, dependiendo de las condiciones de la reacción, es decir, es *anfótera*. Además un ion como el HSO_3^- es anfótero también puesto que actúa unas veces como ácido y otras como base, según las circunstancias.

La fortaleza de un ácido dado, en la nueva teoría se mide por su capacidad para donar protones al solvente y es expresable mediante la constante de ionización del ácido. Por otra parte, la de una base K_B está definida por

$$K_B = \frac{1}{K_a} \qquad \textbf{(119)}$$

donde K_a es la constante de ionización del ácido conjugado de la base. Para las soluciones *acuosas* se puede demostrar que

$$K_B = \frac{K_b}{K_w} \qquad \textbf{(120)}$$

donde K_b es la constante de ionización de una base definida mediante la ecuación (96).

El concepto generalizado de los ácidos y bases no contradice los antiguos puntos de vista de aquellas sustancias, sino que los amplía. Aunque las ideas involucradas parezcan sorprendentes a aquél no acostumbrado a pensar en función de ellas, veremos en un capítulo posterior que son muy fructíferas y permiten la correlación y explicación de ciertos fenómenos en las soluciones acuosas que de otra manera aparecerían muy enigmáticos.

G. N. Lewis ha propuesto una teoría de ácidos y bases aún más amplia en sus propósitos que la anterior, así para Lewis, una *base es una sustancia que cede un par de electrones* para formar un enlace de coordinación. A su vez, un *ácido es una sustancia cualquiera que acepta un par de electrones* para formar tal enlace. Esta teoría no sólo comprende a los ácidos y bases que establece la teoría de Brönsted-Lowry, sino a otras muchas sustancias que de ordinario no están clasificadas en esa categoría. Para mayores detalles el estudiante debe ver la literatura.[16]

HIDROLISIS

La reacción entre un ácido y una base en solución acuosa produce siempre agua y una sal. Si la reacción es completa, la neutralización exacta dará una solución exactamente neutra; es decir, sin exceso de iones hidrógeno u oxhidrilo. Casi, así sucede cuando un ácido fuerte como el clorhídrico se neutraliza por una base fuerte como el hidróxido de sodio. Sin embargo, cuando un ácido débil como el acético se neutraliza con una base fuerte como el hidróxido de sodio, se encuentra que la solución final no es neutra sino básica, y cuando una base débil se neutraliza con un ácido fuerte, la solución final es ácida. La basicidad de la solución final en un caso y la acidez en otro se deben a la tendencia de la sal formada por neutralización a reaccionar con el agua y de ahí a invertir la reacción. Esta tendencia de las sales cuando se hallan disueltas en agua a reaccionar con el solvente y por esa razón a invertir el proceso de neutralización se denomina *hidrólisis.*

Al considerar la conducta de hidrólisis de varias sales, podemos distinguir cuatro casos, que son, (a) sales de ácidos y bases fuertes; (b) sales de ácidos débiles y bases fuertes; (c) sales de ácidos fuertes y bases débiles, y (d) sales de ácidos y bases débiles. Cada una de estas categorías se discutirá a continuación.

Sales de ácidos y bases fuertes. El cloruro de sodio puede tomarse como un ejemplo de la conducta hidrolítica de una sal de ácido y base fuertes. Esta sal existe en solución acuosa con sus iones cloro y sodio, si reaccionaran con el agua darían ácido clorhídrico e hidróxido de sodio, pero puesto que estos compuestos son electrólitos fuertes, los productos serían de nuevo iones cloro y sodio, y el ion hidrógeno y oxhidrilo recombinarían dando agua. En otras palabras, los productos de la hidrólisis serían idénticos con los reactivos, y no habría cambio en la naturaleza de las especies en solución. Por esta razón, podemos decir que una sal de un ácido y base fuertes, no hidrolizan, y que la solución de dicha sal es esencialmente neutra.

Sales de ácidos débiles y bases fuertes. Cuando una sal de un ácido débil y una base fuerte, tal como el acetato de sodio, se disuelve en agua,

[16] Véase Luder y Zuffanti, *The Electronic Theory of Acids and Bases,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1946.

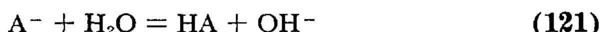
el catión de la base, es decir, el ion sodio no llevará a cabo hidrólisis por la razón dada anteriormente. Sin embargo, el anión del ácido débil, esto es el ion acetato, reaccionará con el agua para formar suficiente ácido acético no disociado a fin de que la constante de ionización se mantenga invariable. El resultado es que el ion acetato efectúa la reacción hidrolítica



$$CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^-$$

que conduce también a la formación de iones oxhidrilo, y la solución se hace alcalina.

En general, la hidrólisis de cualquier sal BA de un ácido débil HA y una base fuerte BOH se debe a la hidrólisis del anión del ácido, que se representa mediante la ecuación



$$A^- + H_2O = HA + OH^- \quad \textbf{(121)}$$

para la cual la constante de equilibrio K_h incluyendo de nuevo la actividad del agua en la constante, está dada por

$$K_h = \frac{a_{HA}a_{OH^-}}{a_{A^-}} \quad \textbf{(122)}$$

La constante K_h, llamada de *hidrólisis* del ion A^-, determina el grado en que este último ion reaccionará con el agua para formar HA y OH^-. La magnitud de esta constante depende, a su vez, de la de ionización del ácido HA, K_a, y del producto iónico del agua K_w como se demuestra a continuación. Si el numerador y el denominador del lado derecho de la ecuación (122) se multiplica por a_{H^+}, resulta

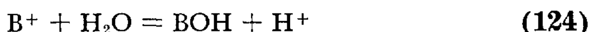
$$K_h = \left(\frac{a_{HA}}{a_{A^-}a_{H^+}}\right)(a_{H^+}a_{OH^-})$$

pero $\left(\frac{a_{HA}}{a_{A^-}a_{H^+}}\right) = \frac{1}{K_a}$, y $K_w = a_{H^+}a_{OH^-}$, y por tanto

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \textbf{(123)}$$

y la constante de hidrólisis se deduce del producto iónico del agua, y la constante de ionización del ácido débil.

Sales de ácidos fuertes y bases débiles. En sales de esta naturaleza, de las que el cloruro de amonio es un ejemplo, el anión del ácido fuerte no sufrirá hidrólisis. Pero el catión B^+ de la base débil BOH llevará a cabo la hidrólisis de acuerdo con la reacción



$$B^+ + H_2O = BOH + H^+ \quad \textbf{(124)}$$

Esta vez la hidrólisis da moléculas de la base no ionizada e hidrogeniones, y de aquí que la solución de la sal en agua es ácida.

La constante hidrolítica viene dada ahora por

$$K_h = \frac{a_{BOH} a_{H^+}}{a_{B^+}} \qquad (125)$$

Si el numerador y denominador de esta expresión se multiplican por a_{OH^-}, K_h se convierte en

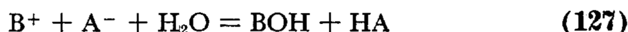
$$K_h = \left(\frac{a_{BOH}}{a_{B^+} a_{OH^-}}\right)(a_{H^+} a_{OH^-})$$

Pero la primera cantidad en el paréntesis es $1/K_b$ y K_b es la constante de ionización de la base débil BOH. Pero $K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$. Por esa razón

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \qquad (126)$$

y la constante hidrolítica de la sal de un ácido fuerte y base débil se calcula a partir del producto iónico del agua y la constante de ionización de la base débil BOH.

Sales de ácidos y bases débiles. Cuando la sal BA es el producto de la interacción de un ácido débil HA y una base débil BOH, tal como sucede en el caso del acetato de amonio, tanto el catión como el anión de la sal deben llevar a cabo la hidrólisis. La reacción es



$$B^+ + A^- + H_2O = BOH + HA \qquad (127)$$

y si la solución de la sal en agua es ácida o básica queda determinada por la fortaleza relativa del ácido o base. En este caso, la constante de hidrólisis queda definida por

$$K_h = \frac{a_{BOH} a_{HA}}{a_{B^+} a_{A^-}} \qquad (128)$$

Si ahora el numerador y denominador de la ecuación (128) se multiplican por $a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$, K_h se transforma en

$$K_h = \left(\frac{a_{BOH}}{a_{B^+} a_{OH^-}}\right)\left(\frac{a_{HA}}{a_{H^+} a_{A^-}}\right)(a_{H^+} a_{OH^-})$$

pero $\left(\frac{a_{BOH}}{a_{B^+} a_{OH^-}}\right) = \frac{1}{K_b}$, $\left(\frac{a_{HA}}{a_{H^+} a_{A^-}}\right) = \frac{1}{K_a}$, $(a_{H^+} a_{OH^-}) = K_w$. y por tanto

$$K_h = \frac{K_w}{K_b K_a} \qquad (129)$$

Esta vez las constantes de ionización, tanto del ácido como de la base débiles, se hallan comprendidas en la expresión de la constante hidrolítica de la sal.

CALCULOS QUE COMPRENDEN LAS CONSTANTES HIDROLITICAS

Las constantes hidrolíticas de las sales se calculan a partir de los valores conocidos de K_a, K_b y K_w por medio de las ecuaciones (123), (126) ó (129), o bien se determinan experimentalmente. En este último caso es una práctica usual disolver una cantidad dada de sal en agua, y medir la concentración del ion hidrógeno en la solución. Una vez conocida esta cantidad y la concentración original de la sal, es posible calcular la constante de hidrólisis. En todos los cálculos que siguen se supone que las actividades son reemplazables por las concentraciones. Para ilustrar el cálculo de K_h de las mediciones de la concentración del ion hidrógeno de una sal en agua, consideremos el ejemplo siguiente.

EJEMPLO: Se encuentra que una solución de acetato de sodio, en agua a 25°C, 0.02 molar tiene una concentración iónica de pesos iónicos gramo por litro 3.0×10^{-9}. ¿Cuál es la constante de hidrólisis de la sal? La reacción que tiene lugar en este caso es



$$CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^-$$

Puesto que $C_{H^+} = 3.0 \times 10^{-9}$, y $K_w = 1.01 \times 10^{-14} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}$, la concentración de los iones oxhidrilo será

$$C_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}} = \frac{1.01 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-9}}$$
$$= 3.37 \times 10^{-6}$$

Esta es también la concentración del ácido acético, puesto que se produce en cantidad equivalente a los iones oxhidrilo durante la hidrólisis. Finalmente, la concentración de los iones acetatos en el equilibrio hidrolítico debe ser la concentración original de la sal menos la cantidad que ha reaccionado, esto es

$$C_{Ac^-} = 0.02 - 3.37 \times 10^{-6}$$
$$= 0.02$$

valor muy próximo al real. Por lo tanto,

$$K_h = \frac{C_{HA} C_{OH^-}}{C_{Ac^-}}$$
$$= \frac{(3.37 \times 10^{-6})(3.37 \times 10^{-6})}{0.02}$$
$$= 5.68 \times 10^{-10}$$

El valor de K_h calculado teniendo en cuenta que $K_w = 1.01 \times 10^{-14}$ y $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ para el ácido acético a 25°C, es $K_h = 5.77 \times 10^{-10}$.

Una vez conocido K_h, se emplea para estimar el grado de hidrólisis de la sal bajo otras condiciones. Así, supongamos que se desea conocer el grado de hidrólisis del acetato de sodio en una solución 0.01 molar a 25°C. Si designamos por α el grado de ionización del ion acético, entonces $C_{Ac^-} = 0.01(1 - \alpha)$, y $C_{HAc} = C_{OH^-} = 0.01\,\alpha$. En consecuencia,

$$5.77 \times 10^{-10} = \frac{(0.01\,\alpha)(0.01\,\alpha)}{0.01(1 - \alpha)}$$

Como K_h es pequeña, lo será también α, y podemos escribir entonces $1 - \alpha = 1$, con lo cual resulta:

$$\frac{(0.01)^2\alpha^2}{0.01} = 5.77 \times 10^{-10}$$

$$\alpha = 2.40 \times 10^{-4}$$

es decir, el ion acetato se hidroliza un 0.024% en una solución 0.01 molar a 25°C.

PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Un tipo de particular importancia de equilibrio iónico heterogéneo es el comprendido en la solubilidad de sales poco solubles en agua. Cuando una sal de esta naturaleza, por ejemplo el sulfato bárico, se agita en agua hasta *saturación*, se establece el equilibrio entre la fase sólida y la sal totalmente disociada, es decir, se tiene



$$BaSO_4(s) = Ba^{++} + SO_4^{--} \qquad \textbf{(130)}$$

En este proceso la constante de equilibrio es

$$K_s = a_{Ba^{++}} a_{SO_4^{--}} \qquad \textbf{(131)}$$

que podemos expresar así, en cualquier solución saturada con sulfato de bario: *el producto de las actividades de los iones bario y sulfato es constante e igual a* K_s. A ésta se la denomina *constante de producto de solubilidad,* o simplemente *producto de solubilidad,* de la sal, que es característico de cada sustancia.

Cuando una sal da sólo dos iones, como por ejemplo el sulfato de bario o cloruro de plata, el producto de solubilidad es simplemente el de las actividades de los dos iones, pero para aquellas sales que dan más de dos iones dicho producto tiene una expresión más complicada. El equilibrio de solubilidad de una sal cualquiera A_xB_y que da x iones positivos de A, y y negativos de B, está dado por



$$A_xB_y(s) = xA + yB \qquad \textbf{(132)}$$

y de aquí que la expresión más general del producto de solubilidad es

$$K_s = a_A^x a_B^y \qquad \textbf{(133)}$$

Así para una sal tal como el carbonato de plata, para el cual $x = 2$ y $y = 1$, $K_s = a^2_{Ag^+} \cdot a_{CO_3^{--}}$ mientras que para el fluoruro de calcio $x = 1$, $y = 2$ y $K_s = a_{Ca^{++}} \cdot a^2_{F^-}$.

Los productos de solubilidad se evalúan fácilmente a partir de las solubilidades de saturación de las sales en agua pura. Estas se obtienen por análisis directo de las soluciones saturadas, por mediciones de conductancia como se describen en este capítulo, o bien por mediciones de las fuerzas electromotrices. A 25°C la solubilidad del carbonato de plata en agua es 1.16×10^{-4} moles por litro. De aquí que la concentración de los iones de carbonato en una solución saturada es $C_{CO_3^{--}} = 1.16 \times 10^{-4}$, mientras que la de los iones de plata es doble de la del carbonato, esto es, $C_{Ag^+} = 2.32 \times 10^{-4}$ iones gramo por litro. Para el carbonato de plata K_s vale

$$\begin{aligned} K_s &= a^2_{Ag^+} a_{CO_3^{--}} \\ &= (C^2_{Ag^+} C_{CO_3^{--}})(f^2_{Ag^+} f_{CO_3^{--}}) \end{aligned}$$

Si suponemos ahora que los coeficientes de actividad son iguales a la unidad en soluciones muy diluidas, entonces K_s se reduce a K'_s producto de solubilidad estequiométrico. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} K_s = K'_s &= C^2_{Ag^+} C_{CO_3^{--}} \\ &= (2.32 \times 10^{-4})^2 (1.16 \times 10^{-4}) \\ &= 6.2 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

TABLA 11–16. Productos de solubilidad de diversas sustancias a 25°C

Sustancia	K_s	Sustancia	K_s
$Al(OH)_3$	3.7×10^{-15}	HgI_2	3.2×10^{-29}
$BaSO_4$	1.08×10^{-10}	AgBr	7.7×10^{-13}
$CaCO_3$	8.7×10^{-9}	AgCl	1.56×10^{-10}
CuS (18°)	8.5×10^{-45}	AgI	1.5×10^{-16}
$Fe(OH)_3$ (18°)	1.1×10^{-36}	Ag_2CO_3	6.15×10^{-12}
$Fe(OH)_2$ (18°)	1.64×10^{-14}	Ag_2CrO_4	9×10^{-12}
PbI_2	1.39×10^{-8}	Ag_2S	1.6×10^{-49}
$Mg(OH)_2$ (18°)	1.2×10^{-11}	$SrCO_3$	1.6×10^{-9}
$HgBr_2$	8×10^{-20}	TlCl	2.02×10^{-4}

En la tabla 11–16 se señalan los productos de solubilidad a 25°C de cierto número de sales e hidróxidos a los que es aplicable también el mismo principio. A partir de estas constantes la solubilidad de estas sustancias en agua se obtienen fácilmente al invertir los cálculos del producto de solubilidad dados arriba.

EFECTO SALINO Y SOLUBILIDAD

Con la formulación del producto de solubilidad en función de la concentración cabe esperar que la adición de sales que poseen un ion común con la sal que se disuelve debería disminuir su solubilidad, y esto es lo que sucede, como lo muestra la figura 11–12, en la cual se observan los efectos que el $TlNO_3$ y KCl ejercen en la solubilidad del TlCl a 25°C, que, sin embargo, son menores a los que se obtienen desde la relación

$$K'_s = C_{Tl^+}C_{Cl^-}$$

para el efecto del ion común (curva de la base). Además, las tres curvas superiores de la figura muestran que los electrólitos sin un ion común incrementan su solubilidad.

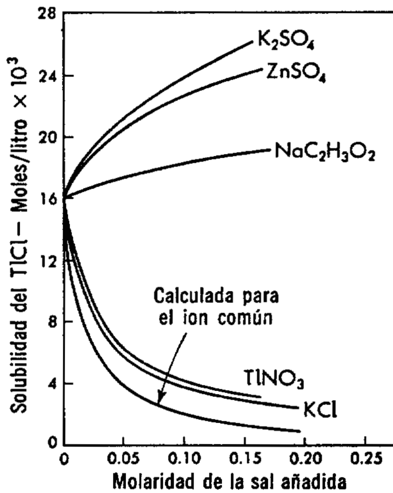


Figura 11–12. Efecto salino en la solubilidad del TlCl a 25°C.

Aunque inexplicablemente desde la aproximación de la concentración, este incremento marcado en la solubilidad con la concentración del electrólito es lo que cabe esperar si se tiene en cuenta la formulación más exacta del producto de solubilidad en base a las actividades que según la termodinámica está dado por

$$\begin{aligned} K_s &= a_{Tl^+}a_{Cl^-} \\ &= (C_{Tl^+}C_{Cl^-})(f_{Tl^+}f_{Cl^-}) \\ &= K'_s f^2 \end{aligned} \tag{134}$$

donde f es el coeficiente de actividad media de la sal y K'_s el producto de solubilidad de las concentraciones. Desde la ecuación (134) se deduce que, como K_s debe ser una constante, K'_s no puede ser otra e igual a K_s a menos que $f = 1$. Sin embargo f no es igual a 1 excepto cuando la fortaleza

iónica es cero y varía con dicha fortaleza. En consecuencia, K'_s debe ser también una función de dicha fortaleza y variará con ella según la relación

$$K'_s = \frac{K_s}{f^2} \tag{135}$$

Ahora bien, con fortalezas iónicas no demasiado grandes los coeficientes de actividad son menores de la unidad, y por lo tanto entonces K'_s debe ser mayor que K_s. Como la solubilidad es igual a $\sqrt{K'_s}$ cuando hay una sal presente será más elevada. Podemos ver, por lo tanto, que mientras el proproducto de solubilidad K_s permanece constante, la teoría predice que K'_s aumentará con el incremento de la fortaleza iónica, lo mismo que la solubilidad lo que concuerda con los hechos. Estos argumentos dan cuenta del hecho que las solubilidades observadas en presencia de un ion común son mayores que las predichas cuando no se hace ninguna concesión a los coeficientes de actividad. Esta variación de la solubilidad con la concentración de los electrólitos añadidos se emplea para evaluar los coeficientes de actividad de la *sal que se disuelve* a diversas fortalezas iónicas. El procedimiento se ilustrará otra vez con el cloruro talioso. Si representamos la solubilidad de esta sal en agua pura por S_0 y por S en presencia del electrólito añadido sin ion común, f_0 y f los coeficientes medios de actividad de la sal en las dos soluciones, entonces, en vista de la constancia de K_s, tenemos la relación

$$K_s = S_0^2 f_0^2 = S^2 f^2 \tag{136}$$

y, de aquí,

$$Sf = S_0 f_0 \tag{137}$$

Al tomar logaritmos, tendremos

$$\log S = \log S_0 f_0 - \log f \tag{138}$$

Según esta expresión, f se evalúa a partir de las solubilidades en cuanto se conoce el producto $S_0 f_0$. Para obtenerlo se grafica $\log S$ frente a la raíz cuadrada de la fortaleza iónica total de la solución, es decir, de la sal disuelta y el electrólito añadido, extrapolando después a $\sqrt{\mu} = 0$. Como para una fortaleza igual a cero $f = 1$, la intersección en el eje $\log S$ da inmediatamente $\log S_0 f_0$. Conocida esta cantidad, la sustracción al $\log S$ el valor $\log S_0 f_0$ nos da $-\log f$, y de aquí que se obtiene f a diversas fortalezas iónicas. O bien, al evaluar $S_0 f_0$, se deduce f a partir de la ecuación (137) al dividir $S_0 f_0$ por S.

En la tabla 11–17 se señalan datos ilustrativos del procedimiento de evaluación de f, para la solubilidad del cloruro talioso a 25°C en agua en presencia de diversas concentraciones de nitrato de potasio. La columna 1 da la concentración C de sal añadida, la 2 la solubilidad observada S del cloruro talioso en moles por litro, y la tercera columna $\mu = (C + S)$.

TABLA 11-17. Solubilidad del TlCl en presencia de KNO_3 a 25°C

Conc. KNO_3 agregado C	Solubilidad del TlCl S	$\mu = (C + S)$	Coeficiente de actividad media del TlCl f	$K_s = S^2f^2$
0	0.01607	0.01607	0.885	2.02×10^{-4}
0.02	0.01716	0.03716	0.829	2.02
0.05	0.01826	0.06826	0.779	2.02
0.16	0.01961	0.11961	0.725	2.02
0.30	0.02312	0.32313	0.615	2.02
1.00	0.03072	1.03072	0.463	2.02

De una gráfica del log S contra $\sqrt{\mu}$ se encuentra que $S_0f_0 = 0.01422$. Al dividir ahora S_0f_0 por S a diversas fortalezas iónicas, se obtienen los coeficientes de actividad de la columna 4. La última de éstas da el producto de solubilidad del cloruro talioso calculado a partir de $K_s = S^2f^2$. Como cabría esperar, K_s es constante.

EL EQUILIBRIO IONICO Y LA TEMPERATURA

Las constantes de equilibrio de las reacciones iónicas, de análoga manera a las demás, varían con la temperatura. También como antes, esta variación está dada por

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{139}$$

esta expresión se utiliza para evaluar los calores de diversas reacciones iónicas o para estimar K a una temperatura desde otra cuando se conoce ΔH^0.

REFERENCIAS

1. Creighton y Koehler, *Principles and Applications of Electrochemistry,* John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1943, Vol. I.
2. P. Delahay, *Advances in Electrochemistry,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1961-1963, Vols. I y III.
3. S. Glasstone, *Introduction to Electrochemistry,* D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, Nueva Jersey, 1942.
4. Harned y Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions,* Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1958.
5. D. A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry,* Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1939.
6. Robinson y Stokes, *Electrolyte Solutions,* Academic Press, Nueva York, 1959.
7. A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1960, Vol. IV, capítulos 45 y 46.

PROBLEMAS

Nota: En problemas donde se da un número insuficiente de datos para evaluar las actividades de los iones de los electrólitos fuertes, considérese que las actividades iónicas son iguales que las concentraciones.

1. Una corriente continua de 0.5 amperios internacionales pasa a través de un circuito durante 10 min cuando se aplica una diferencia de potencial de 30 voltios int. Hallar la cantidad de electricidad transportada por la corriente: (a) en culombios int.; (b) culombios absolutos; (c) uem, y (d) ues.

Respuesta: (a) 300.0 culombios internacionales.

2. ¿Cuál es la velocidad de disipación de energía por la corriente mencionada en el problema precedente, en: (a) vatios int.; (b) vatios absolutos; (c) ergios seg^{-1}; (d) calorías seg^{-1}?

3. Cuando un potencial de 110 voltios de corriente continua se aplica a las terminales de una lámpara eléctrica, fluye una corriente de dos amperios. (a) ¿Cuál es la resistencia de la lámpara, y cuántas calorías de calor se disipan por hora?

Respuesta: (a) 55 ohmios; (b) 189,300 cal.

4. Una corriente continua constante pasa por un culombímetro de yodo durante un período de dos horas. Al final de este tiempo se han liberado 0.0020 equivalentes de I_2. ¿Qué corriente ha pasado por el culombímetro? *Respuesta:* 0.027 amperios.

5. El crisol de platino usado en un culombímetro de plata aumentó su peso 0.5000 g durante la electrólisis. ¿Cuál será la ganancia en peso de un cátodo de cobre en una celda llena con cuprocianuro de potasio [$KCu(CN)_2$] colocada en el mismo circuito?

6. ¿Qué volumen de O_2 se liberará desde una solución de NaOH por una corriente de dos amperios que fluye durante 1½ horas? La temperatura es de 27°C y la presión total es de 1 atmósfera. *Respuesta:* 688.8 cc.

7. (a) ¿Cuánto tiempo tardará una corriente de 1 amperio para reducir 80 cc una solución 0.1 molar de $Fe_2(SO_4)_3$ a $FeSO_4$? (b) ¿Cuántos cc de $K_2Cr_2O_7$ 0.1 molares podrían reducirse a sulfato crómico, $Cr_2(SO_4)_3$ por la misma cantidad de electricidad?

8. ¿Qué cantidad de electricidad se requerirá para reducir 10 g de nitrobenceno, $C_6H_5NO_2$, completamente a anilina, $C_6H_5NH_2$? Si la caída de potencial a través de la celda es de 2 voltios, ¿cuánta energía en calorías, se consume en el proceso?

Respuesta: 47,070 culombios; 22,510 calorías.

9. Una solución de $AgNO_3$ que contiene 0.00739 g de $AgNO_3$ por gramo de H_2O se electroliza entre electrodos de plata. Durante la experiencia se depositan 0.078 g de Ag en el cátodo. Al final del experimento la porción anódica contiene 23.14 g de agua y 0.236 g de $AgNO_3$. ¿Cuáles son los números de transporte de los iones Ag^+ y NO_3^-? *Respuesta:* $t_+ = 0.47$.

10. Una solución 4 molal de $FeCl_3$ se electroliza entre electrodos de platino. Después de la electrólisis la porción catódica, que pesa 30 g es 3.15 molal en $FeCl_3$ y 1.00 molal en $FeCl_2$. ¿Cuáles son los números de transporte de los iones Fe^{+++} y Cl^-?

11. Los números de transferencia de los iones en una solución de KCl 1.000 *N* se determinaron por el procedimiento de la frontera móvil usando $BaCl_2$ 0.80 *N*. Con

una corriente de 0.0142 amperios, el tiempo requerido por la frontera para barrer un volumen de 0.1205 cc fue 1,675 segundos. ¿Cuáles son los números de transporte de los iones K^+ y Cl^-? *Respuesta:* $t_+ = 0.49$.

12. Los compartimientos catódico, central y anódico de una celda electrolítica contienen cada uno 10 miliequivalentes de HCl en solución acuosa. ¿Cuál será el número de miliequivalentes después de pasar 5 miliequivalentes de electricidad a través de la celda? Considerar que t_+ vale 0.8 y que se desprende H_2 en el cátodo y Cl_2 en el ánodo.

13. Una celda de conductividad se llena con una solución de cloruro de potasio 0.10 demal que a 25°C presenta una resistencia de 910 ohmios. ¿Cuál será la resistencia de esta celda cuando se llena con una solución cuya conductancia específica a 25°C es 0.00532 mhos?

14. Una celda de conductividad llena con una solución de KCl 0.01 demal da una resistencia a 0°C de 11,210 ohmios. La distancia entre los electrodos en la celda es 6 cm. Hallar: (a) la constante de la celda, y (b) el área promedio transversal de los electrodos. *Respuesta*: (a) 8.673.

15. A 25°C las conductancias equivalentes de las soluciones diluidas de NaI son las siguientes:

Molaridad	Λ
0.0005	125.36
0.0010	124.25
0.0050	121.25

Encontrar Λ_0 de NaI a 25°C.

16. A 25°C una celda llena con una solución KCl 0.01 demal ofrecía una resistencia de 484.0 ohmios. En la misma celda con soluciones de NaCl se obtuvieron a 25°C los datos siguientes:

Normalidad	Resistencia (ohmios)
0.0005	10,910
0.0010	5,494
0.0020	2,772
0.0050	1,129

(a) Calcular Λ para el NaCl en cada concentración, y (b) evaluar Λ_0 graficando Λ contra $\sqrt{C}$ y extrapolando a dilución infinita.

17. A partir de las conducciones equivalentes a dilución infinita siguientes tomadas a 18°C, encontrar el valor de Λ_0 para el NH_4OH:

$$
\begin{aligned}
Ba(OH)_2\!: &\quad \Lambda_0 = 228.8 \\
BaCl_2\!: &\quad \Lambda_0 = 120.3 \\
NH_4Cl\!: &\quad \Lambda_0 = 129.8
\end{aligned}
$$

18. En la medición de la mobilidad del H^+ por el procedimiento de frontera móvil, se observó que la frontera se desplazaba una distancia de 4.0 cm en 12.52 minutos. La caída de potencial a través de la celda antes de la formación de dicha frontera es 16.0 voltios. La distancia entre los electrodos es 9.6 cm. Calcular a partir de estos datos la mobilidad y la conductancia equivalente iónica de los iones hidrógeno. *Respuesta:* $\mu_+ = 0.0032$ cm² voltios^{-1} seg^{-1}.

19. A 25°C la conductancia equivalente de una solución 0.020 molar de $AgNO_3$ es de 128.7, mientras que el número de transporte del ion Ag^+ es 0.477. Calcular la conductancia iónica equivalente y las mobilidades iónicas de la Ag^+ y NO_3^- en una solución de $AgNO_3$ 0.020 molar.

20. A 18°C la mobilidad a dilución infinita del ion amonio es 0.00066 mientras que la del clorato es 0.00057 cm^2 $voltios^{-1}$ seg^{-1}. Calcular el valor de Λ_0 del clorato de amonio y los números de transporte de los dos iones.

21. Para una solución acuosa de $AgNO_3$, $\Lambda_0 = 133.36$ a 25°C. Usando la ecuación de Onsager, hallar el valor de Λ para una solución 0.0010 molar a la misma temperatura, y comparar el resultado con el valor observado experimentalmente de $\Lambda = 130.5$.

22. A 25°C la resistencia de una celda llena con una solución de KCl 0.01 demal es 525 ohmios. La resistencia de la misma celda llena con NH_4OH 0.1 *N* es de 2,030 ohmios. ¿Cuál es el grado de disociación del NH_4OH en esta solución?

Respuesta: $\alpha = 0.0134$.

23. ¿Cuál será la resistencia de la celda usada en el problema anterior cuando se llena con H_2O cuya conductancia específica es de 2.00×10^{-6} mhos cm^{-1}?

24. La conductancia específica a 25°C de una solución acuosa saturada de $SrSO_4$ es de 1.482×10^{-4}, mientras que la del agua usada es 1.5×10^{-6} mhos cm^{-1}. Determinar a 25°C la solubilidad en gramos por litro del $SrSO_4$ en agua.

Respuesta: 0.0967 g/litro.

25. En la titulación de 25.0 cc (diluidos a 300) de una solución de $NaC_2H_3O_2$ con otra de HCl 0.0972 *N* se encontraron los datos siguientes:

Volumen usado de HCl	Conductancia $\times 10^4$
10.0	3.32
15.0	3.38
20.0	3.46
45.0	4.64
50.0	5.85
55.0	7.10

¿Cuál es la concentración del $NaC_2H_3O_2$ en moles por litro?

26. Trazar una gráfica de la conductancia contra el volumen de reactivo para las titulaciones de: (a) C_6H_5OH con NaOH; (b) $CuSO_4$ con NaOH; (c) K_2CrO_4 con $AgNO_3$.

27. Para cada una de las soluciones siguientes evaluar la mobilidad media, la actividad iónica, y la actividad de la sal:

	Molalidad	Coeficiente de actividad media
$K_3Fe(CN)_6$	0.010	0.571
$CdCl_2$	0.100	0.219
H_2SO_4	0.050	0.397

28. La densidad de una solución 1.190 molar de $CaCl_2$ en agua es 1.100 g/cc a 20°C. ¿Cuál es la molalidad de la solución y la relación de f a γ?

Respuesta: 1.228 molal; $f/\gamma = 1.029$.

29. Usando la ley límite de Debye-Hückel, calcular el coeficiente de actividad media a 25°C de una solución 0.001 molar de $K_3Fe(CN)_6$, y compararlo con el valor observado de 0.808.

30. Una solución es 0.002 molar tanto en $CoCl_2$ como en $ZnSO_4$. Calcular el coeficiente de actividad del Zn^{++} en la solución utilizando la ley límite de Debye-Hückel.

31. Observar si la ecuación (85) de este capítulo predice máximos o mínimos en la variación del $\log_{10} f$ con $\sqrt{\mu}$.

32. Una solución de un electrólito fuerte A_xB_y tiene una molalidad m, actividad a_2 del soluto, y coeficiente de actividad media γ_2 a la temperatura T. (a) Escribir la expresión de la energía libre molal parcial del soluto en esta solución. (b) Por medio de esta expresión, derivar la ecuación para la variación de a_2 con la temperatura a m constante. (c) Desde la expresión obtenida en (b), deducir la ecuación para la variación de γ_2 con la temperatura a m constante.

33. La conductancia equivalente de una solución de ácido cloroacético 0.0140 N es 109.0 a 25°C. ¿Si Λ_0 es 389.5, cuál es la constante de ionización del ácido cloroacético? *Respuesta:* 1.52×10^{-3}.

34. Suponiendo que las mediciones de conductancia dan los valores verdaderos del grado de disociación del problema 33, usar la ley límite de Debye-Hückel para calcular la constante de disociación del ácido cloroacético.

35. Para el ácido propiónico $K_a = 1.34 \times 10^{-5}$ a 25°C. Hallar para una solución 0.01 molar de ácido, (a) el grado de disociación, (b) la concentración del ion hidrógeno, y (c) el pH de la solución. *Respuesta:* (a) $\alpha = 0.0364$.

36. Una solución acuosa a 25°C es 0.01 molar en ácido propiónico y 0.02 en propionato de sodio. Hallar para esta solución: (a) el grado de ionización del ácido; (b) la concentración del ion hidrógeno, y (c) el pH.

37. Una solución a 25°C contiene ácido propiónico 0.01 molar y clorhídrico 0.03 molar. Hallar en esta solución: (a) el grado de ionización del ácido débil; (b) la concentración del ion hidrógeno, y (c) el pH.

38. Una solución compuesta de ácido benzoico 0.05 molar y de benzoato de sodio 0.10 molar da un pH de 4.50 a 25°C. Hallar la constante de ionización del ácido.

39. Calcular el pH y pOH de cada una de las siguientes soluciones a 25°C: (a) 0.001 molar de H_2SO_4; (b) 0.001 molar de $NaHSO_4$, y (c) 0.01 molar de NH_4OH. *Respuesta:* (a) pH = 2.73.

40. Calcular las concentraciones de H^+, H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{--} y PO_4^{---}, en una solución 0.10 molar de H_3PO_4 a 25°C.
Respuesta: $C_{H^+} = 0.0239$; $C_{H_3PO_4} = 0.0761$.

41. Si el volumen final debe ser un litro, ¿cuántas moles de HCl deben añadirse a 500 cc de una solución 0.1 molar de Na_2CO_3 a fin de ajustar el pH a 10.0?

42. Dar las fórmulas de los ácidos conjugados del (a) alcohol metílico, (b) anilina, (c) éter dimetílico, y las bases conjugadas del (a) alcohol metílico, y (b) fenol.

43. Calcular las constantes hidrolíticas de cada una de las sales siguientes a 25°C: (a) cloruro de urea; (b) carbonato de amonio; (c) fosfato disódico, y (c) bicarbonato sódico. *Respuesta:* (a) 0.672; (b) 11.9.

44. Calcular el grado de hidrólisis y la concentración iónica del OH^- a 25°C en: (a) una solución 0.50 molar de KCN, y (b) en otra 0.01 molar de Na_2CO_3.

45. Suponiendo que los grados de hidrólisis son iguales para ambos iones, calcular la proporción a la cual una solución 0.10 molar de acetato de anilina, $C_6H_5NH_3C_2H_3O_2$, se hidrolizará a 25°C. ¿Cuál será el pH de la solución?

46. (a) Calcular la concentración del ion hidrógeno a 25°C en una solución 0.05 molar de CH_3COOH tomando como base que $K_a = K'_a$.

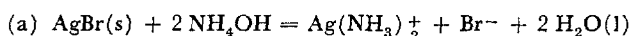
(b) Usando la ley límite de Debye-Hückel para obtener K'_a, hallar el valor más preciso de la concentración del ion hidrógeno en la solución.

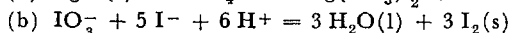
47. (a) Comenzando con la ecuación (123) de este capítulo, deducir la relación entre los cambios de energía libre estándar de las reacciones representadas por los tres equilibrios involucrados.

(b) ¿Cuál es la relación entre los calores tipo de estas reacciones?

(c) ¿Cuál es la relación entre las entropías tipo de estas reacciones?

48. Formular las constantes de equilibrio de los equilibrios siguientes:


(a) $AgBr(s) + 2\,NH_4OH = Ag(NH_3)_2^+ + Br^- + 2\,H_2O(l)$


(b) $IO_3^- + 5\,I^- + 6\,H^+ = 3\,H_2O(l) + 3\,I_2(s)$


(c) $H^+ + HCO_3^- = H_2O(l) + CO_2(g)$

49. Para la reacción $Sn(s) + Pb^{++} = Pb(s) + Sn^{++}$, se han obtenido los datos siguientes a 25°C:

Concentración de equilibrio (moles/litro)

$C_{Pb^{++}}$	$C_{Sn^{++}}$
0.0233	0.0704
0.0235	0.0692
0.0275	0.0821

Calcular la constante de equilibrio de la reacción.

50. A 25°C la constante de equilibrio de la reacción $Ag(CN)_2^- = Ag^+ + 2\,CN^-$ es 4.0×10^{-19}. Calcular la concentración del ion plata en una solución que originalmente era 0.10 molar de KCN y 0.03 molar de $AgNO_3$.

Respuesta: 7.5×10^{-18} equiv./litro.

51. La solubilidad del CaF_2 en agua a 18°C es 2.04×10^{-4} moles/litro. Calcular: (a) la constante del producto de solubilidad, y (b) la solubilidad en una solución de NaF 0.01 molar. *Respuesta:* (a) 3.4×10^{-11}; (b) 3.4×10^{-7} mol/litro.

52. Calcular la solubilidad del PbI_2 en: (a) agua pura; (b) 0.04 molar de KI, y (c) 0.04 molar de $Pb(NO_3)_2$ a 25°C.

53. A 25°C el producto de solubilidad del $AgBrO_3$ es 5.77×10^{-5}. Usando la ley límite de Debye-Hückel, calcular su solubilidad en: (a) agua pura, y (b) en $KBrO_3$ 0.01 molar. *Respuesta:* (a) 0.0084; (b) 0.0051 moles/litro.

54. A 25°C el producto de solubilidad del FeC_2O_4 es 2.1×10^{-7}. Usando la ley límite de Debye-Hückel, calcular la solubilidad de este compuesto en: (a) una solución de 0.002 molar de$MgSO_4$ y 0.005 molar de KNO_3; (b) agua pura.

55. Usando los datos dados en el problema 50, predecir si el AgCl precipitaría de una solución que es 0.02 molar en NaCl y 0.05 molar en $KAg(CN)_2$.

56. El producto de solubilidad del CaF_2 a 18°C es 3.4×10^{-11} mientras que el del $CaCO_3$ es 9.5×10^{-9}. ¿Cuál será la naturaleza del primer precipitado cuando se agrega $CaCl_2$ a una solución que es 0.05 molar en NaF y 0.02 molar en Na_2CO_3? ¿En una solución 0.02 molar de Na_2CO_3 cuál es la concentración mínima a la cual el CaF_2 y el $CaCO_3$ precipitan simultáneamente?

57. El producto de solubilidad del PbI_2 es 7.47×10^{-9} a 15°C y 1.39×10^{-8} a 25°C. Calcular: (a) el calor molar de solución del PbI_2, y (b) la solubilidad en moles por litro a 75°C. *Respuesta:* (a) 10,600 cal/mol; (b) 0.00357 mol/litro.

12

CELDAS ELECTROQUIMICAS

Las celdas electroquímicas se usan principalmente con dos fines: (a) convertir la energía química en eléctrica, y (b) convertir la energía eléctrica en química. En las pilas secas comunes y en el acumulador de plomo tenemos convertidores de energía química en eléctrica, mientras que en la carga de la batería de almacenamiento y en la purificación electrolítica del cobre se utiliza la energía eléctrica para realizar una acción química. Dividiremos nuestra discusión de acuerdo con estas direcciones funcionales.

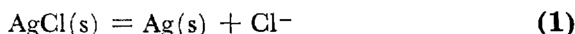
Antes de proseguir hemos de señalar una distinción entre los términos *celda* y *batería*. Aquélla es un dispositivo simple de dos electrodos y un electrólito capaz de dar electricidad por la acción química dentro de la celda, o de producir una acción química por el paso de electricidad a su través. Una batería, por otra parte, es una combinación de dos o más celdas dispuestas en serie o en paralelo. Así el acumulador de plomo es una batería constituida por tres celdas conectadas en serie.

CELDAS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

Al tratar con las relaciones de energía de las celdas, los principios termodinámicos encuentran una aplicación muy extensa. Sin embargo, el uso de estos principios se encuentra sometido a una restricción muy importante, esto es, son aplicables a los procesos *reversibles*. Se tendrá en cuenta que las condiciones de reversibilidad termodinámica son: (a) que las fuerzas motrices y de oposición se diferencien infinitesimalmente entre sí, y (b) que debe ser posible invertir cualquier cambio por aplicación de una fuerza

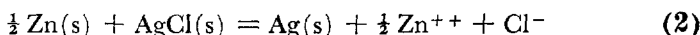
infinitesimalmente mayor que la que está actuando. Satisfechos estos dos requisitos, la celda es *reversible,* y la diferencia de potencial medido bajo condiciones adecuadas puede reemplazarse en las ecuaciones termodinámicas fundamentales. Si las condiciones anteriores no se satisfacen, la celda es *irreversible,* y no se aplican las ecuaciones termodinámicas.

La diferencia entre las celdas reversibles e irreversibles se ilustra con los dos ejemplos siguientes: consideremos primero una celda compuesta de un electrodo de cinc y otro de plata-cloruro de plata sumergidos ambos en una solución de cloruro de cinc. Cuando se conectan externamente los dos electrodos mediante un conductor, los electrones fluyen por el circuito externo desde el cinc a la plata-cloruro de plata. Durante este paso de corriente se disuelve el cinc formándose iones cinc, mientras que en el otro electrodo se verifica la reacción siguiente



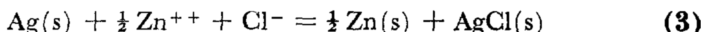
$$AgCl(s) = Ag(s) + Cl^- \qquad (1)$$

El efecto neto de la reacción en la celda es, por lo tanto,



$$\tfrac{1}{2}\,Zn(s) + AgCl(s) = Ag(s) + \tfrac{1}{2}\,Zn^{++} + Cl^- \qquad (2)$$

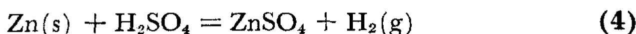
y este proceso continúa en tanto el potencial externo de oposición es infinitesimalmente menor que el de la celda. Sin embargo, en cuanto el potencial de oposición se hace ligeramente mayor, la dirección del flujo de corriente se invierte, y también la reacción en la celda. Ahora, los iones cinc salen para formar cinc en un electrodo, y se produce cloruro de plata a partir de los iones de plata y cloro, por lo cual, la reacción global es entonces:



$$Ag(s) + \tfrac{1}{2}\,Zn^{++} + Cl^- = \tfrac{1}{2}\,Zn(s) + AgCl(s) \qquad (3)$$

De esta descripción, resulta evidente que la celda en cuestión reúne la segunda condición de reversibilidad. También de nuevo puede satisfacerse la primera al hacer pasar una pequeñísima corriente a través de la celda, y puesto que ésta es reversible puede tratarse por los procedimientos termodinámicos sin ambigüedad.

Consideremos ahora una celda constituida por electrodos de cinc y plata sumergidos en una solución de ácido sulfúrico. Cuando los dos electrodos se unen por un alambre externo conductor, el cinc se disuelve con desprendimiento de hidrógeno y formación de sulfato de cinc, de acuerdo con el esquema



$$Zn(s) + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2(g) \qquad (4)$$

Sin embargo, cuando se conecta la celda con una fuente de potencial ligeramente mayor que el propio, la plata se disuelve en un electrodo y el hidrógeno se desprende en el otro, llevándose a cabo la reacción siguiente:



$$2\,Ag(s) + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + H_2(g) \qquad (5)$$

Desde las ecuaciones (4) y (5) es evidente que esta celda satisface la primera de las condiciones de reversibilidad pero no la segunda. El potencial de tal celda no tiene el significado definido que puede asignarse a las celdas reversibles.

Existen otros muchos tipos de irreversibilidad a los cuales nos referiremos más tarde. Por ahora basta con señalar que en el estudio teórico del potencial de las celdas, son de importancia las celdas reversibles y a ellas dedicaremos nuestra atención.

FUERZAS ELECTROMOTRICES Y SU MEDICION

Cuando se conecta un galvanómetro en serie con una celda y se cierra el circuito, aquél sufre una deflexión que indica que la corriente pasa por el circuito, y este paso es una evidencia de que existe una diferencia de potencial entre los electrodos, porque sin ella no es posible que circule electricidad entre dos puntos. *Esta diferencia de potencial que origina el flujo de corriente desde un electrodo de potencial más elevado a otro menor se denomina fuerza electromotriz de la celda,* abreviadamente f.e.m., y se expresa en voltios.

El método más común de determinar la diferencia de potencial entre dos puntos cualesquiera en un circuito eléctrico es el de conectar un voltímetro entre aquéllos, leyéndose directamente el voltaje con el instrumento. Una seria objeción al uso del voltímetro para la medición exacta de los potenciales de la celda, es que este aparato consume alguna corriente, provocando así un cambio en la f.e.m. a causa de la formación de productos de reacción en los electrodos y cambios en la concentración del electrólito alrededor de los electrodos. De nuevo, con un flujo de corriente apreciable, parte de la fuerza electromotriz tendrá que utilizarse para vencer la resistencia interna de la celda y, por lo tanto, el potencial medido con el voltímetro no será el total de la celda. Por estas razones la medición precisa de las f.e.m. no se realiza con voltímetros, sino con *potenciómetros* que requieren corrientes de compensación extremadamente bajas.

Los potenciómetros operan según el principio de compensación de Poggendorff. En este método, la f.e.m. desconocida se contrapone con otra conocida hasta que ambas se igualan. El dispositivo y condiciones de tal balance se comprende mejor con el diagrama de la figura 12–1. En este diagrama, A es una celda de f.e.m. conocida, $\mathcal{E}_A$, cuyo potencial se imprime a través de una resistencia uniforme ab. La fuente X de potencial desconocido, $\mathcal{E}_X$, se conecta con A de manera que las fuerzas electromotrices de ambas se hallan opuestas. Para encontrar $\mathcal{E}_X$ se desplaza el cursor C a lo largo de ab hasta que se encuentra una posición S en la cual el galvanómetro G no da ninguna deflexión. A partir de $\mathcal{E}_A$ y las distancias ab y aS, se encuentra $\mathcal{E}_X$ de la manera siguente: Como se aplica $\mathcal{E}_A$ a todo lo largo de ab, la

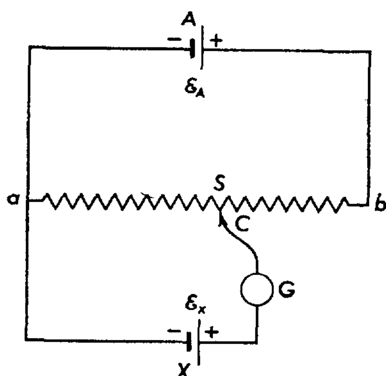


Figura 12–1. Método de compensación de *Poggendorff* para la medición de la f.e.m.

resistencia debe ser proporcional a dicha longitud, y de la misma manera como se aplica $\mathcal{E}_X$ sólo entre aS es proporcional también a esta longitud. En consecuencia, al dividir $\mathcal{E}_X$ por $\mathcal{E}_A$ resulta

$$\frac{\mathcal{E}_X}{\mathcal{E}_A} = \frac{aS}{ab}$$

y por lo tanto

$$\mathcal{E}_X = \left(\frac{aS}{ab}\right)\mathcal{E}_A \tag{6}$$

Los únicos requisitos que se necesitan cumplir son que $\mathcal{E}_A$ sea mayor que $\mathcal{E}_X$, que el alambre *ab* posea una sección uniforme, y que el galvanómetro resulte suficientemente sensible para permitir un balance de potenciales sin un flujo apreciable de corriente. Satisfechas estas exigencias se calcula la f.e.m. por medio de la ecuación (6) con la condición de que la celda no sufra disturbios por el paso de la corriente y que su conducta sea muy próxima a la reversibilidad verdadera.

Para permitir la *lectura directa* del voltaje y conservar la fuente tipo de potencial *A*, se modifica en la práctica el dispositivo presentado en la figura 12–1 por el de la 12–2. En este diagrama, *W* es la *celda de trabajo* cuyo f.e.m. puede aplicarse a través de *ab*, calibrada en voltios, por medio de la resistencia variable *R*. Contra esta celda es posible aplicar tanto una f.e.m. desconocida *X* o la celda patrón S.C. por medio del interrumptor *D*. Antes de poder medir la f.e.m. de *X*, hay que estandarizar el alambre para obtener lecturas de la f.e.m. de la manera siguiente: primero se coloca el cursor *C* en el punto *S′* a lo largo de *ab* que corresponde al valor de la f.e.m. de la celda tipo, esto es, 1.0183 voltios. Después se conecta el interruptor hacia el lado de S.C. y se mueve *F* a lo largo de la resistencia *R* hasta que el galvanómetro no presenta ninguna deflexión; en este momento, el paso de corriente por *ab* es suficiente para hacer que la caída de potencial entre *a* y *S′* sea exactamente 1.0183 voltios y la caída de voltaje en cualquier

otra parte a lo largo de *ab* sea idéntica con los trazos de voltajes hechos en el alambre de deslizamiento. Con otras palabras, el potenciómetro se encuentra estandarizado para leer directamente el potencial.

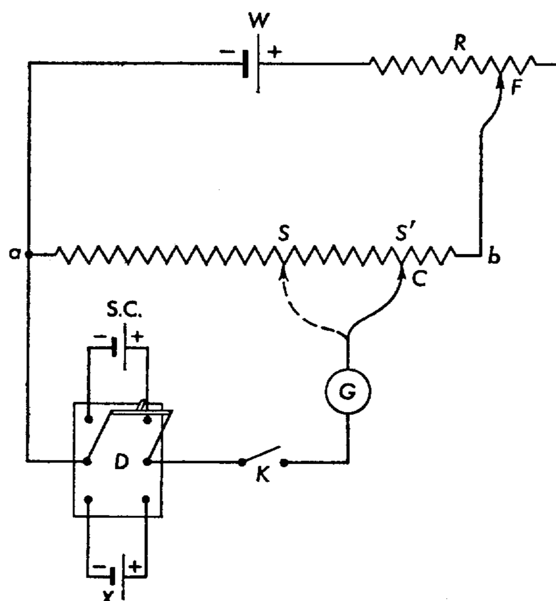


Figura 12–2. Principio potenciométrico de lectura directa.

Sin modificar la posición de *R*, el interruptor *D* se coloca del lado de la f.e.m. desconocida, y se mueve *C* a lo largo de *ab* hasta que se encuentra un punto *S* en el cual el galvanómetro no sufre ninguna deflexión. La lectura del alambre de deslizamiento en *S* nos da entonces directamente el voltaje de *X*.

En los potenciómetros de laboratorio el alambre deslizante *ab* no es uno solo sino que consta de una serie de enrollamientos de un valor nominal de 0.1 voltios y un alambre extendido de deslizamiento que cubre en total 0.1 voltios. Por este procedimiento estos aparatos pueden usarse para medir potenciales de 1.6 voltios hasta 1×10^{-4} voltios. En potenciómetros más sensibles la precisión alcanza hasta 1×10^{-5} voltios y para pequeños valores de f.e.m. la precisión es de 1×10^{-7} voltios. En este último caso se precisan galvanómetros muy sensibles.

CELDAS TIPO

Es esencial disponer de celdas tipo cuyos potenciales son reproducibles, conocidos y constantes con el tiempo. También es necesario que sean reversibles, que no sufran efectos permanentes por paso de corriente a su través

y que posean coeficientes de temperatura bajas para la f.e.m. Las celdas que más se acercan a reunir todas estas propiedades son *las celdas tipo de Weston no saturadas y saturadas.*

La forma de la celda tipo de Weston *saturada* se muestra en la figura 12–3. Consiste de una vasija de vidrio en forma de H que contiene en cada rama uno de los electrodos, y está totalmente llena con electrólito. El

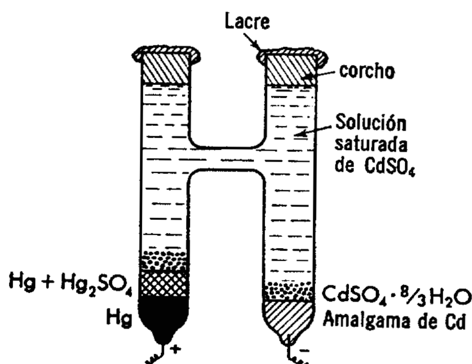
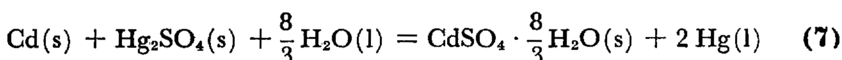


Figura 12–3. Celda tipo de Weston saturada.

contacto con el material activo se hace por medio de alambres cortos de platino sellados en los fondos de las ramas. El electrodo positivo consiste de mercurio cubierto de una pasta de sulfato mercurioso y mercurio. El electrodo negativo, a su vez consta de una amalgama de cadmio que contiene del 12 al 14 por ciento de cadmio en peso. Sobre ambos electrodos se hallan dispersos algunos cristales de $CdSO_4 \cdot 8/3\, H_2O$, y la celda total se llena con una solución saturada de sulfato de cadmio, que se sella con corcho o cera. El propósito de los cristales sólidos de sulfato de cadmio es mantener saturada la solución electrolítica a todas las temperaturas.

La operación de la celda tipo de Weston saturada depende de la reversibilidad de la reacción



$$Cd(s) + Hg_2SO_4(s) + \frac{8}{3}H_2O(l) = CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O(s) + 2\,Hg(l) \qquad (7)$$

La reacción está escrita como tiene lugar como fuente de corriente, en sentido contrario señala el paso de la misma por la celda.

La celda *no saturada* de Weston es análoga a la saturada con excepción de los cristales de sulfato de cadmio que no existen, y el electrólito es una *solución saturada únicamente a 4°C.* A todas las temperaturas mayores que ésta, el electrólito se encuentra no saturada respecto al $CdSO_4 \cdot 8/3\, H_2O$.

Las celdas de Weston cuando se preparan convenientemente y no se someten a ningún abuso conservan sus potenciales durante muchos años. La

celda saturada de Weston, o como se conoce ordinariamente la celda normal de Weston, se emplea usualmente en los laboratorios como un patrón de fuerza electromotriz. Su potencial a cualquier temperatura t°C, en voltios internacionales,[1] está dado por la ecuación

$$\mathcal{E}_t = 1.01830 - 4.06 \times 10^{-5}(t - 20) - 9.5 \times 10^{-7}(t - 20)^2 \qquad (8)$$

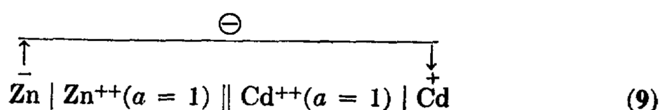
El potencial de la celda saturada es de esta manera 1.01830 voltios a 20°C y 1.01807 a 25°C. La no saturada se emplea únicamente como un estándar secundario, posee un coeficiente de temperatura menor que la saturada, y tiene un potencial próximo a 1.0186 voltios a 20°C.

REACCION EN LA CELDA Y FUERZA ELECTROMOTRIZ

Al estudiar celdas es necesario determinar no sólo la f.e.m., sino también la reacción que las produce. La naturaleza de la reacción que procede en una celda se deduce de la manera en que se deben conectar sus electrodos con la estándar a fin de lograr el balance del potenciómetro. Como este balance se logra sólo cuando están en oposición entre sí, se deduce que *el electrodo conectado al lado negativo de la celda estándar es negativo, mientras que el conectado al positivo es positivo*. Y como el electrodo negativo contiene un exceso de electrones respecto al presente en el positivo, los *electrones tienen que fluir por el circuito externo desde el electrodo negativo al positivo.*

Una vez que se conoce el sentido de ese flujo, el proceso responsable de la emisión de electrones en el electrodo negativo y de la toma de aquéllos en el electrodo positivo se obtiene un panorama acerca de la naturaleza de los materiales electródicos en base a nuestros conceptos ordinarios de la oxidación y reducción. El estudiante conoce que cualquier reacción que cede electrones es de oxidación, mientras que cualquier otra que los capte con la disminución consiguiente de la valencia positiva es una reacción de reducción. De aquí, que en el electrodo *negativo tiene lugar la oxidación y la reducción se verifica en el electrodo positivo.* Al *sumar* las reacciones de oxidación y reducción resulta la de la celda.

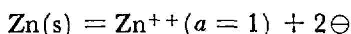
La manera de obtener ésta la ilustraremos mediante un ejemplo. Consideremos una celda compuesta de un electrodo de cinc sumergido en una solución de sus iones cuya actividad es la unidad y otro de cadmio en sus iones, cuya actividad es la unidad también; o de otra manera,



$$\overset{-}{\text{Zn}} \mid \text{Zn}^{++}(a = 1) \parallel \text{Cd}^{++}(a = 1) \mid \overset{+}{\text{Cd}} \qquad (9)$$

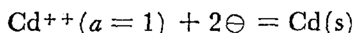
[1] Como aún los datos de la literatura química dan la fuerza electromotriz en voltios internacionales, no haremos ningún intento de convertir los valores dados en este libro en voltios absolutos.

A 25°C se encuentra, con la ayuda de un potenciómetro, que esta celda posee una f.e.m. de $\mathcal{E}_{25°C} = 0.3590$ voltios y que el electrodo de cinc es negativo. De aquí que el flujo de electrones por el circuito externo debe proceder del electrodo cinc al de cadmio, y en consecuencia tiene lugar una oxidación en el de cinc y una reducción en el de cadmio. Es obvio que el único proceso de oxidación posible en el electrodo de cinc es



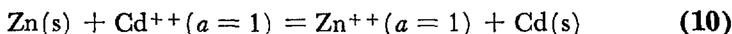
$$Zn(s) = Zn^{++}(a = 1) + 2\ominus$$

y la reducción en el electrodo de cadmio es



$$Cd^{++}(a = 1) + 2\ominus = Cd(s)$$

La reacción total de la celda es, entonces



$$Zn(s) + Cd^{++}(a = 1) = Zn^{++}(a = 1) + Cd(s) \qquad \textbf{(10)}$$

y esta reacción da una fuerza electromotriz de $\mathcal{E} = 0.3590$ voltios a 25°C.

Es importante tener en cuenta que designar una fuerza electromotriz sin la reacción que la origina no tiene significado, lo mismo que ocurre con la edad cuando no se especifica el individuo que la posee. Para claridad total cada f.e.m. debe ir acompañada de la reacción a que se refiere, así como del establecimiento de la naturaleza de las fases, sus concentraciones, y temperatura.

CONVENCION RESPECTO AL SIGNO DE LA F.E.M.

El trabajo eléctrico realizado por la reacción que produce una fuerza electromotriz y proporciona cierta cantidad de electricidad Q, es $Q\mathcal{E}$. Por cada equivalente que reacciona, Q es igual a un faradio, $\mathcal{F}$, y de aquí que cuando son n los que participan, resultará $Q = n\mathcal{F}$. Por lo tanto, el trabajo eléctrico obtenido de una reacción cualquiera que produce $n\mathcal{F}$ culombios de electricidad bajo un potencial $\mathcal{E}$ es

$$\text{Trabajo eléctrico neto} = n\mathcal{F}\mathcal{E}$$

Pero cualquier trabajo realizado por una celda va acompañado forzosamente de una *disminución de la energía libre* que tiene lugar dentro de la celda. Además, cuando el trabajo eléctrico es *máximo,* como ocurre cuando la celda opera *reversiblemente,* éste y la disminución en energía libre, $-\Delta F$, deben ser iguales. Obtenemos por tanto:

$$\Delta F = -n\mathcal{F}\mathcal{E} \qquad \textbf{(11)}$$

de donde vemos que la f.e.m. reversible de cualquier celda está determinada por la variación de energía libre de la reacción que tiene lugar en la misma celda. La ecuación (11) es un "puente" entre la termodinámica y la electro-

química, y gracias a ella es posible la evaluación de diversas propiedades termodinámicas si se miden las fuerzas electromotrices.

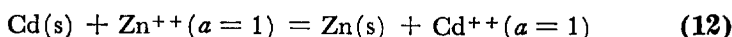
En el capítulo 6 señalamos que cualquier reacción espontánea a temperatura y presión constante tiene un valor negativo de energía libre, para una no espontánea ΔF es positiva, y en el equilibrio $\Delta F = 0$. En vista de lo cual, se deduce a partir de la ecuación (11) que para cualquier reacción espontánea $\mathcal{E}$ será positiva; negativa para una no espontánea, y cero en el equilibrio. En la tabla 12–1 se presentan brevemente todas estas relaciones, las cuales indican que para que haya conformidad entre la f.e.m. y ΔF es preciso prefijar el signo apropiado a la espontaneidad de cada proceso.

TABLA 12–1. Relación entre los signos ΔF y $\mathcal{E}$

Reacción	ΔF	$\mathcal{E}$
Espontánea	—	+
No espontánea	+	—
Equilibrio	0	0

Los valores de las fuerzas electromotrices de todas las celdas bajo discusión corresponden a reacciones espontáneas, y por lo tanto para todas ellas consideramos que es positivo. Sin embargo, no siempre se puede *a priori* decir cuál de dos procesos posibles de una reacción es espontáneo, sino que es necesario tener algún medio de predecir cuándo la f.e.m. medida es positiva. Con este fin estableceremos la regla siguiente: *Si describimos una celda de manera que el electrodo negativo se encuentre en el lado izquierdo y el positivo en la derecha,* o de otra manera, *que el flujo de electrones vaya de izquierda a derecha por el circuito externo, la reacción deducida en base a la oxidación-reducción descrita antes es espontánea, y la f.e.m. de la celda es positiva.*

Podemos ilustrar la aplicación de esta regla con la celda dada en la ecuación (9) la cual se ha escrito con el electrodo negativo en el lado izquierdo, y de aquí que la reacción deducida para la misma, ecuación 10, es espontánea. En este caso $\mathcal{E}_{25°C} = +\ 0.3590$ voltios, y por tanto el proceso inverso, esto es la reacción



$$Cd(s) + Zn^{++}(a = 1) = Zn(s) + Cd^{++}(a = 1) \qquad \textbf{(12)}$$

no es espontánea, y el valor de la fuerza electromotriz a 25°C será $\mathcal{E}_{25°C} = -0.3590$ voltios. Esto significa que a fin de llevar a cabo la reacción de la ecuación (12) es preciso aplicar a la celda una diferencia de potencial no menor de 0.3590 voltios y en lugar de obtener un trabajo eléctrico, debemos suministrarlo para que proceda la reacción.

POTENCIALES ELECTRODICOS SIMPLES

Cualquier reacción electroquímica simple es suma de otras dos, una es de oxidación, y la otra de reducción. Análogamente cabe pensar que la fuerza electromotriz de cualquier celda está constituida por los *potenciales electródicos simples,* cuya *suma algebraica* es la *f.e.m.* total de dicha celda.

Sólo las diferencias de potencial entre los dos electrodos son medibles experimentalmente. Para determinar directamente los potenciales de los electrodos simples sería preciso acoplarlos con uno de valor cero. Pero, como no se conoce a ninguno con tal potencial debemos establecer arbitrariamente un electrodo tipo al cual podamos referir los demás. Por esta razón definimos como *fuerza electromotriz de referencia la del electrodo tipo de hidrógeno cuyo potencial es cero a cualquier temperatura.* Este se halla constituido por una pieza de platino rodeada por gas hidrógeno a la presión atmosférica y sumergido en una solución de sus iones cuya actividad es la unidad. Más adelante se dan detalles de la teoría y operación de este electrodo.

A causa de las dificultades experimentales involucradas en la preparación y uso del electrodo tipo de hidrógeno, los secundarios de referencia han sido comparados con los primeros y se utilizan ampliamente. Entre ellos tenemos a los tres de *calomel,* cuya f.e.m. depende del proceso espontáneo con respecto a la reacción del electrodo de hidrógeno.



$$Hg_2Cl_2(s) + 2\ominus = 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(C = x) \qquad \textbf{(13)}$$

Aquí x es 0.1 y 1 N de cloruro potásico en el caso de electrodos de calomel 0.1 y 1 N, y es una solución saturada de dicho cloruro en el caso del electrodo saturado de calomel. La figura 12–4 muestra a una forma de éstos constituido de una vasija de vidrio A con una rama lateral B para facilitar el contacto eléctrico y la rama C de inserción en una solución cualquiera. En el fondo de A se encuentra sellado un alambre de platino sobre

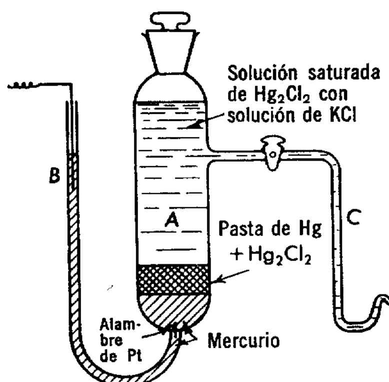


Figura 12–4. Electrodo de calomel.

el cual a su vez se coloca una capa de mercurio puro, una pasta de mercurio y calomel, y finalmente una solución adecuada de cloruro potásico con calomel de manera que alcance a llenar la rama *C*. Las concentraciones de cloruro potásico en los electrodos de calomel 0.1 y 1 *N* y saturados tienen estos mismos valores según el caso correspondiente.

En este último electrodo se colocan también algunos cristales de cloruro potásico sobre el mercurio y la pasta de cloruro de mercurio a fin de preservar la solución saturada a todas las temperaturas.

Los potenciales de los diversos electrodos de calomel dependen en cada temperatura de la concentración del cloruro potásico con que se llenan. En la tabla 12–2 se dan los potenciales de estos electrodos como una función

TABLA 12–2. Potenciales de los electrodos de calomelano

Electrodo	Símbolo	F.E.M.	$\mathcal{E}_{25°C}$	Reacción
Calomel 0.1 *N*	$Hg \mid Hg_2Cl_2(s)$, $KCl(0.1\ N)$	$\mathcal{E} = 0.3338 - 7 \times 10^{-5}(t - 25)$	0.3338	$Hg_2Cl_2(s) + 2\ominus = 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(0.1\ N)$
Calomel 1 *N*	$Hg \mid Hg_2Cl_2(s)$, $KCl(1\ N)$	$\mathcal{E} = 0.2800 - 2.4 \times 10^{-4}(t - 25)$	0.2800	$Hg_2Cl_2(s) + 2\ominus = 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(1\ N)$
Calomelano saturado	$Hg \mid Hg_2Cl_2(s)$, KCl (sat'd.)	$\mathcal{E} = 0.2415 - 7.6 \times 10^{-4}(t - 25)$	0.2415	$Hg_2Cl_2(s) + 2\ominus = 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-$(sat'd.)

de la temperatura, la f.e.m. a 25°C, y las reacciones correspondientes. La f.e.m. máxima se alcanza con el calomel 0.1 *N* y disminuye con el incremento de concentración. Además posee el coeficiente temperatura de fuerza electromotriz mínimo, y el máximo corresponde al electrodo de calomel saturado.

La figura 12–5 nos muestra la manera de acoplar estos auxiliares de referencia con otros electrodos para formar celdas. Aquí *A* es el electrodo

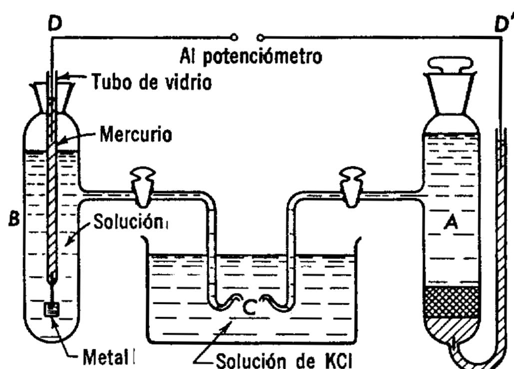
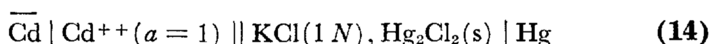


Figura 12–5. Determinación de los potenciales de electrodos simples.

de calomel de referencia, B otro simple desconocido, y C un *puente salino* que permite el contacto eléctrico entre A y B. El puente salino consta usualmente de un vaso lleno con una solución saturada de cloruro potásico ó 1 N, en la cual se hallan sumergidos los brazos de los electrodos. El contacto eléctrico en el potenciómetro se hace mediante los alambres D y D'.

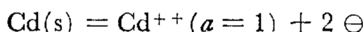
CALCULOS DE LOS POTENCIALES DE ELECTRODOS SIMPLES

De las f.e.m. de las celdas que comprenden varios electrodos en combinación con los de referencia se calculan fácilmente los potenciales de los electrodos simples. Para ilustrar el procedimiento consideremos primero la celda



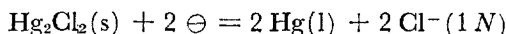
$$\overline{\text{Cd}} \mid \text{Cd}^{++}(a = 1) \mid\mid \text{KCl}(1\,N), \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \mid \text{Hg} \qquad \textbf{(14)}$$

que consta de un electrodo de cadmio-ion cadmio y calomel 1 N. En esta celda se encuentra que a 25°C $\mathcal{E} = 0.6830$ voltios y que el electrodo de cadmio es negativo. En consecuencia, el electrodo de cadmio efectúa la reacción de oxidación



$$\text{Cd}(s) = \text{Cd}^{++}(a = 1) + 2\ominus$$

mientras el de calomel lleva a cabo la reducción

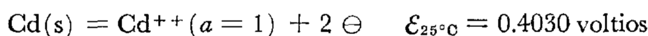


$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2\ominus = 2\,\text{Hg}(l) + 2\,\text{Cl}^-(1\,N)$$

Para este último proceso la tabla 12–2 enseña que la fuerza electromotriz a 25°C, es de $\mathcal{E}_C = +0.2800$ voltios. De aquí

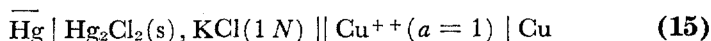
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Cd}} + \mathcal{E}_C$$
$$0.6830 = \mathcal{E}_{\text{Cd}} + 0.2800$$
$$\mathcal{E}_{\text{Cd}} = 0.4030 \text{ voltios}$$

Por lo tanto la reacción y la f.e.m. correspondiente a 25°C en el caso del electrodo $\text{Cd}/\text{Cd}^{++}(a = 1)$ es



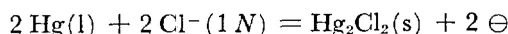
$$\text{Cd}(s) = \text{Cd}^{++}(a = 1) + 2\ominus \qquad \mathcal{E}_{25^\circ\text{C}} = 0.4030 \text{ voltios}$$

Como segundo ejemplo consideremos la celda



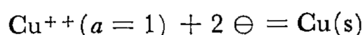
$$\overline{\text{Hg}} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s), \text{KCl}(1\,N) \mid\mid \text{Cu}^{++}(a = 1) \mid \text{Cu} \qquad \textbf{(15)}$$

que consta de calomel 1 N y un electrodo de cobre sumergido en una solución de iones cúpricos cuya actividad es la unidad. A 25°C la f.e.m. de esta celda es $\mathcal{E} = 0.0570$ voltios, el *electrodo de calomel es negativo,* y en consecuencia en él debe tener lugar una oxidación, es decir,



$$2\,\text{Hg}(l) + 2\,\text{Cl}^-(1\,N) = \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2\ominus$$

y la fuerza electromotriz de oxidación será $\mathcal{E}_C = -0.2800$ voltios. La reducción correspondiente en el electrodo de cobre involucra la reacción siguiente:

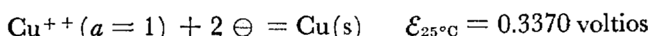


$$Cu^{++}(a = 1) + 2\ominus = Cu(s)$$

con un potencial de electrodo simple $\mathcal{E}_{Cu}$. Entonces resulta,

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}_C + \mathcal{E}_{Cu} \\ 0.0570 &= -0.2800 + \mathcal{E}_{Cu} \\ \mathcal{E}_{Cu} &= 0.3370 \text{ voltios} \end{aligned}$$

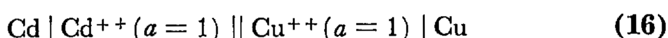
y para el electrodo $Cu/Cu^{++}(a = 1)$



$$Cu^{++}(a = 1) + 2\ominus = Cu(s) \qquad \mathcal{E}_{25°C} = 0.3370 \text{ voltios}$$

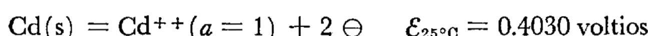
CALCULO DE LAS F.E.M. DE LAS CELDAS A PARTIR DE LOS POTENCIALES DE ELECTRODOS SIMPLES

Si disponemos de los potenciales electródicos simples, así como de sus reacciones, los cálculos pueden hacerse a la inversa para predecir las f.e.m. y las reacciones de las celdas. Así, supongamos que se desea conocer la reacción y la f.e.m. a 25°C de la celda



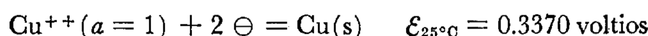
$$Cd \mid Cd^{++}(a = 1) \parallel Cu^{++}(a = 1) \mid Cu \qquad \textbf{(16)}$$

y que la hemos descrito correctamente, es decir, el electrodo de cadmio es negativo. Entonces, para la oxidación del electrodo de cadmio tenemos



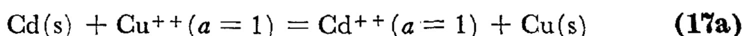
$$Cd(s) = Cd^{++}(a = 1) + 2\ominus \qquad \mathcal{E}_{25°C} = 0.4030 \text{ voltios}$$

De nuevo, para la reducción del electrodo de cobre resulta:



$$Cu^{++}(a = 1) + 2\ominus = Cu(s) \qquad \mathcal{E}_{25°C} = 0.3370 \text{ voltios}$$

Al sumar las reacciones de los electrodos simples y sus potenciales, encontramos



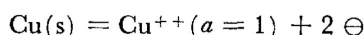
$$Cd(s) + Cu^{++}(a = 1) = Cd^{++}(a = 1) + Cu(s) \qquad \textbf{(17a)}$$

y para la f.e.m.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{celda} &= \mathcal{E}_{Cd} + \mathcal{E}_{Cu} \\ &= 0.4030 + 0.3370 \\ &= +0.7400 \text{ voltios a } 25°C \qquad \textbf{(17b)} \end{aligned}$$

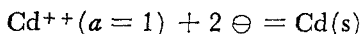
Como la f.e.m. calculada es positiva, la suposición hecha con respecto a la polaridad de los electrodos es correcta, y la reacción de la celda como está dada es espontánea.

Por otro lado, de haber supuesto que el electrodo de cobre de la ecuación (16) era negativo, éste hubiera llevado a cabo una reacción de oxidación



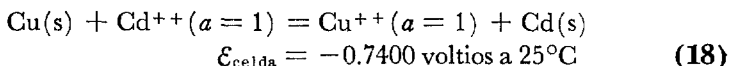
$$Cu(s) = Cu^{++}(a = 1) + 2\ominus$$

con una f.e.m. igual a $\mathcal{E}_{Cu} = -0.3370$ voltios; el electrodo de cadmio sufriría entonces la reducción



$$Cd^{++}(a = 1) + 2\ominus = Cd(s)$$

con una f.e.m. $\mathcal{E}_{Cd}$ -0.4030 voltios; y entonces encontraríamos para la celda, la reacción y la f.e.m.



$$Cu(s) + Cd^{++}(a = 1) = Cu^{++}(a = 1) + Cd(s)$$
$$\mathcal{E}_{celda} = -0.7400 \text{ voltios a } 25°C \qquad \textbf{(18)}$$

La ecuación (18) revela que como $\mathcal{E}_{celda}$ es negativa, la reacción en la forma escrita no es espontánea, y en consecuencia fue hecha una suposición errónea respecto a la polaridad de los electrodos. Todo lo que se precisa para rectificar la situación es *invertir la reacción* escrita en la ecuación (18) y *cambiar el signo de* $\mathcal{E}_{celda}$. Entonces tenemos una reacción espontánea y su fuerza electromotriz la dan las ecuaciones (17a) y (17b).

RESUMEN DE REGLAS

Antes de proseguir, resumiremos las diversas reglas introducidas con respecto a las reacciones y fuerzas electromotrices de las celdas. Estas son:

1. Cualquier reacción de una celda es *la suma* de las de los electrodos simples *como tienen lugar en ellos.*
   (a) En el *electrodo negativo* la reacción es una *oxidación.*
   (b) En el *electrodo positivo* la reacción es una *reducción.*
2. La f.e.m. total de la celda es la suma algebraica de los potenciales electródicos simples con tal que cada f.e.m. vaya con el signo correspondiente a la reacción, en la forma que tiene lugar en cada electrodo.
3. Si se escribe una celda cualquiera con el *electrodo negativo en el lado izquierdo,* de manera que los electrones fluyen por el circuito externo desde la izquierda a la derecha, la reacción de la celda deducida por la regla (1) será la de un proceso *espontáneo,* y la f.e.m. deducida por la regla (2) para la celda será *positiva.*
4. Si hacemos una suposición falsa respecto a la polaridad de los electrodos, la regla (3) dará una f.e.m. *negativa* que corresponde a una reacción no espontánea. Para obtener la reacción espontánea y su f.e.m., todo lo que se precisa hacer es invertir la reacción y cambiar el signo de la f.e.m. sin cambiar su magnitud.

Siguiendo fielmente estas reglas el estudiante evitará confusiones en relación a los signos y reacciones.

TERMODINAMICA Y F.E.M.: ΔH Y ΔS DE LOS DATOS DE LA F.E.M.

De acuerdo con la ecuación (36) del capítulo 6, el cambio de energía libre, ΔF, está relacionado con la variación de entalpía, ΔH, por la ecuación de Gibbs-Helmholtz,

$$\Delta F - \Delta H = T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_P \tag{19}$$

De nuevo, la relación fundamental entre la f.e.m. y ΔF es

$$\Delta F = -n\mathfrak{F}\mathcal{E} \tag{11}$$

que por diferenciación respecto a la temperatura nos da

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_P = -n\mathfrak{F}\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_P \tag{20}$$

Si ahora sustituimos las ecuaciones (20) y (11) en la (19) hallamos para ΔH

$$-n\mathfrak{F}\mathcal{E} - \Delta H = -n\mathfrak{F}T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta H = -n\mathfrak{F}\mathcal{E} + n\mathfrak{F}T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_P$$

$$= n\mathfrak{F}\left[T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_P - \mathcal{E}\right] \tag{21}$$

La ecuación (21) permite el cálculo del calor de reacción a partir de la f.e.m. medida y del coeficiente de temperatura de la f.e.m. de la reacción, o $(\partial\mathcal{E}/\partial T)_P$ a partir de ΔH *y* $\mathcal{E}$. Usando esta ecuación, ΔH sigue en *julios* cuando $\mathcal{E}$ y $\mathcal{F}$ se dan en voltios y culombios respectivamente, mientras que ΔH debe reemplazarse en julios para obtener $\mathcal{E}$ en voltios, ó $(\partial\mathcal{E}/\partial T)_P$ en voltios por °K.

Al sustituir la ecuación (20) en la (19) nos da

$$\Delta F - \Delta H = -n\mathfrak{F}T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_P \tag{22}$$

Por lo tanto, para cualquier reacción electroquímica ΔF puede igualar a ΔH sólo cuando $(\partial\mathcal{E}/\partial T)_P = 0$. Además, como

$$\Delta F - \Delta H = -T\Delta S \tag{23}$$

la comparación de las ecuaciones (22) y (23) enseña que

$$-T\Delta S = -n\mathfrak{F}T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_P$$

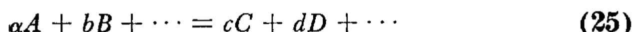
y

$$\Delta S = n\mathfrak{F}\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_P \tag{24}$$

Con la ayuda de la ecuación (24) el cambio de entropía de una reacción se calcula fácilmente a partir del coeficiente de temperatura de la fuerza electromotriz.

TERMODINAMICA DE LOS POTENCIALES ELECTRODICOS

Los potenciales de los electrodos simples y de las celdas están determinados no sólo por la naturaleza de los constituyentes electródicos sino también por la temperatura y las actividades de las soluciones empleadas. La dependencia de las fuerzas electromotrices de las últimas variables mencionadas es deducible termodinámicamente. En una reacción cualquiera tal como



$$aA + bB + \cdots = cC + dD + \cdots \tag{25}$$

el cambio de energía libre, ΔF, como función de las actividades *iniciales* de los reactivos, y la *final* de los productos, viene dada por la ecuación (64) del capítulo 6, que en este caso es

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} \tag{26}$$

Aquí, los valores de a del numerador son las actividades de los productos, y los del denominador de los reactivos; ΔF^0, el cambio de energía libre tipo, es la variación que acompaña a la reacción cuando las actividades de los productos y reactivos son todos iguales a la unidad. Si sustituimos en la ecuación (26) $\Delta F = -n\mathfrak{F}\mathcal{E}$, y definimos $\mathcal{E}^0$ por

$$\Delta F^0 = -n\mathfrak{F}\mathcal{E}^0 \tag{27}$$

donde $\mathcal{E}^0$ es el valor de $\mathcal{E}$ correspondiente a ΔF^0, la ecuación (26) se transforma en

$$-n\mathfrak{F}\mathcal{E} = -n\mathfrak{F}\mathcal{E}^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots}$$

de aquí que:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln \frac{a_C^c a_D^d \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} \\ &= \mathcal{E}^0 - \frac{2.3026\, RT}{n\mathfrak{F}} \log_{10} \frac{a_C^c a_D^d \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} \end{aligned} \tag{28}$$

La ecuación (28) da el potencial de un electrodo cualquiera o celda como una función de las actividades iniciales y finales. Ello demuestra que la f.e.m. está determinada por las actividades de las especies a reacción, la temperatura y por $\mathcal{E}^0$. Puesto que ΔF^0 es una constante de la reacción a cierta temperatura, $\mathcal{E}^0$ debe serlo también y característica del electrodo o celda. Es en efecto la f.e.m. del electrodo o celda cuando todas las actividades son la unidad, $\mathcal{E}^0$ se denomina el *potencial estándar o tipo* del electrodo o celda en cuestión.

Los *potenciales de los electrodos tipo* a 25°C para cierto número de ellos evaluados por los métodos a que haremos referencia más tarde, se dan en la tabla 12–3. Se incluyen también las reacciones de los electrodos. En cada caso el signo de la f.e.m. se refiere a la reacción de *oxidación*. Antes de usar estos valores de $\mathcal{E}^0$ es necesario primero averiguar si la reacción del electrodo *tal como acontece en la celda particular* es de oxidación o reducción.

Los valores de $\mathcal{E}^0$ tabulados corresponden directamente a una oxidación y para los de reducción debe invertirse el signo. Así, para un proceso tal

TABLA 12–3. Potenciales de electrodos estándar a 25°C en las reacciones de oxidación

Eléctrodo	Reacción del electrodo	$\mathcal{E}^0$ (voltios)
$Li \mid Li^+$	$Li(s) = Li^+ + \ominus$	+3.045
$K \mid K^+$	$K(s) = K^+ + \ominus$	+2.9241
$Ca \mid Ca^{++}$	$Ca(s) = Ca^{++} + 2\ominus$	+2.87
$Na \mid Na^+$	$Na(s) = Na^+ + \ominus$	+2.7146
$Zn \mid Zn^{++}$	$Zn(s) = Zn^{++} + 2\ominus$	+0.7618
$Fe \mid Fe^{++}$	$Fe(s) = Fe^{++} + 2\ominus$	+0.441
$Cd \mid Cd^{++}$	$Cd(s) = Cd^{++} + 2\ominus$	+0.403
$Pb \mid PbSO_4(s), SO_4^{--}$	$Pb(s) + SO_4^{--} = PbSO_4(s) + 2\ominus$	+0.3546
$Tl \mid Tl^+$	$Tl(s) = Tl^+ + \ominus$	+0.3363
$Ni \mid Ni^{++}$	$Ni(s) = Ni^{++} + 2\ominus$	+0.236
$Ag \mid AgI(s), I^-$	$Ag(s) + I^- = AgI(s) + \ominus$	+0.1522
$Sn \mid Sn^{++}$	$Sn(s) = Sn^{++} + 2\ominus$	+0.140
$Pb \mid Pb^{++}$	$Pb(s) = Pb^{++} + 2\ominus$	+0.1265
$H_2 \mid H^+$	$H_2(g, 1\ atm) = 2H^+ + 2\ominus$	±0.0000
$Ag \mid AgBr(s), Br^-$	$Ag(s) + Br^- = AgBr(s) + \ominus$	−0.0711
$Hg \mid Hg_2Br_2(s), Br^-$	$2Hg(l) + 2Br^- = Hg_2Br_2(s) + 2\ominus$	−0.1385
$Pt \mid Sn^{++}, Sn^{++++}$	$Sn^{++} = Sn^{++++} + 2\ominus$	−0.14
$Ag \mid AgCl(s), Cl^-$	$Ag(s) + Cl^- = AgCl(s) + \ominus$	−0.2225
$Hg \mid Hg_2Cl_2(s), Cl^-$	$2Hg(l) + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2\ominus$	−0.2680
$Cu \mid Cu^{++}$	$Cu(s) = Cu^{++} + 2\ominus$	−0.337
$I_2 \mid I^-$	$2I^- = I_2(s) + 2\ominus$	−0.5355
$Hg \mid Hg_2SO_4(s), SO_4^{--}$	$2Hg(l) + SO_4^{--} = Hg_2SO_4(s) + 2\ominus$	−0.6141
$Pt \mid Fe^{++}, Fe^{+++}$	$Fe^{++} = Fe^{+++} + \ominus$	−0.771
$Ag \mid Ag^+$	$Ag(s) = Ag^+ + \ominus$	−0.7991
$Br_2 \mid Br^-$	$2Br^- = Br_2(l) + 2\ominus$	−1.0652
$Pt \mid Tl^+, Tl^{+++}$	$Tl^+ = Tl^{+++} + 2\ominus$	−1.250
$Cl_2 \mid Cl^-$	$2Cl^- = Cl_2(g, 1\ atm) + 2\ominus$	−1.3595
$Pt \mid Ce^{+++}, Ce^{++++}$	$Ce^{+++} = Ce^{++++} + \ominus$	−1.61
$Pt \mid Co^{++}, Co^{+++}$	$Co^{++} = Co^{+++} + \ominus$	−1.82

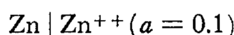
como $K(s) = K^+ + \ominus$, $\mathcal{E}^0_{25°C} = +2.9241$ voltios, pero si $K^+ + \ominus = K(s)$ $\mathcal{E}^0_{25°C} = -2.9241$ voltios. Análogamente, para $Cu(s) = Cu^{++} + 2\ominus$, $\mathcal{E}^0_{25°C} = -0.337$ voltios, mientras que para $Cu^{++} + 2\ominus = Cu(s)$, $\mathcal{E}^0_{25°C} = +0.337$ voltios.

En la ecuación (28) el factor $(2.3026\,RT)/\mathcal{F}$ es una constante para una temperatura dada. Para evaluarlo, R debe tomarse en julios, es decir,

$$\frac{2.3026\,RT}{\mathcal{F}} = \frac{2.3026 \times 8.3143\,T}{96{,}487}$$
$$= 1.9841 \times 10^{-4}\,T$$

En la tabla 12–4 se dan los valores de esta cantidad para ciertas temperaturas.

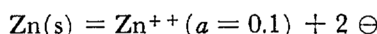
Una vez que disponemos de los distintos valores de $\mathcal{E}^0$, éstos se utilizan para calcular los potenciales de electrodos simples. Específicamente, supongamos que se busca el valor de la f.e.m. del electrodo de cinc



$$Zn \mid Zn^{++}(a = 0.1)$$

a 25°C en una solución donde la actividad iónica es 0.1.

Para la reacción de *oxidación* en este caso tenemos



$$Zn(s) = Zn^{++}(a = 0.1) + 2\ominus$$

y de aquí que por aplicación de la ecuación (28) obtendremos para el potencial del electrodo simple $\mathcal{E}_{Zn}$,

$$\mathcal{E}_{Zn} = \mathcal{E}^0{}_{Zn} - \frac{2.3026\,RT}{n\mathcal{F}} \log_{10} \frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Zn}}$$

Para esta reacción $n = 2$, $a_{Zn^{++}} = 0.1$ y $a_{Zn} = 1$, puesto que el cinc es un sólido.

TABLA 12–4. Valores de $(2.3026\,RT)/\mathcal{F}$ a diversas temperaturas

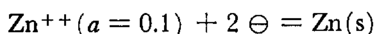
$t°C$	$(2.3026\,RT)/\mathcal{F}$
0	0.054195
10	0.056180
15	0.057172
20	0.058164
25	0.059156
30	0.060148

Ahora a 25°C, $(2.3026\,RT)/\mathcal{F} = 0.05916$ y en el proceso de oxidación $\mathcal{E}^0_{Zn} = +\,0.7618$ voltios. Al sustituir estas cantidades en la expresión de $\mathcal{E}_{Zn}$

hallamos que

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{Zn} &= +0.7618 - \frac{0.05916}{2}\log_{10}\frac{0.1}{1}\\ &= 0.7618 + 0.0296\\ &= 0.7914 \text{ voltios}\end{aligned}$$

Sin embargo, cuando la reacción es de reducción



$$Zn^{++}(a = 0.1) + 2\ominus = Zn(s)$$

la ecuación da para $\mathcal{E}_{Zn}$

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{Zn} &= \mathcal{E}^0_{Zn} - \frac{0.05916}{2}\log_{10}\frac{a_{Zn}}{a_{Zn^{++}}}\\ &= \mathcal{E}^0_{Zn} - \frac{0.05916}{2}\log_{10}\frac{1}{0.1}\end{aligned}$$

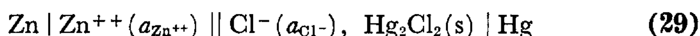
En el caso de reducción $\mathcal{E}^0_{Zn} = -0.7618$, y por lo tanto,

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{Zn} &= -0.7618 - 0.0296\\ &= -0.7914 \text{ voltios}\end{aligned}$$

es decir, el potencial es el mismo que antes pero de signo opuesto.

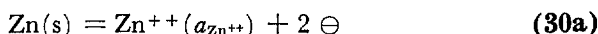
LA ECUACION (28) Y LAS FUERZAS ELECTROMOTRICES DE LAS CELDAS

Consideremos ahora la celda



$$Zn \mid Zn^{++}(a_{Zn^{++}}) \parallel Cl^-(a_{Cl^-}),\ Hg_2Cl_2(s) \mid Hg \qquad \textbf{(29)}$$

en la cual el electrodo de cinc es negativo, y efectúa la reacción de oxidación

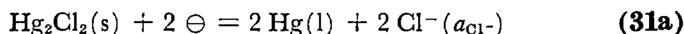


$$Zn(s) = Zn^{++}(a_{Zn^{++}}) + 2\ominus \qquad \textbf{(30a)}$$

para la cual la f.e.m. del electrodo vale

$$\mathcal{E}_{Zn} = \mathcal{E}^0_{Zn} - \frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln a_{Zn^{++}} \qquad \textbf{(30b)}$$

La reacción de reducción en el electrodo de calomel es

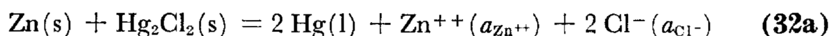


$$Hg_2Cl_2(s) + 2\ominus = 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(a_{Cl^-}) \qquad \textbf{(31a)}$$

y el potencial del electrodo simple es

$$\mathcal{E}_C = \mathcal{E}^0_C - \frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln a^2_{Cl^-} \qquad \textbf{(31b)}$$

Por suma de las ecuaciones (30a) y (31a) hallamos que la reacción de la celda es



$$Zn(s) + Hg_2Cl_2(s) = 2\,Hg(l) + Zn^{++}(a_{Zn^{++}}) + 2\,Cl^-(a_{Cl^-}) \qquad \textbf{(32a)}$$

y de forma análoga por adición de las ecuaciones (30b) y (31b) se deduce que la f.e.m. de la celda es

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \mathcal{E}_{Zn} + \mathcal{E}_C \\ &= \left(\mathcal{E}^0_{Zn} - \frac{RT}{2\,\mathcal{F}} \ln a_{Zn^{++}}\right) + \left(\mathcal{E}^0_C - \frac{RT}{2\,\mathcal{F}} \ln a^2_{Cl^-}\right) \\ &= (\mathcal{E}^0_{Zn} + \mathcal{E}^0_C) - \frac{RT}{2\,\mathcal{F}} \ln (a_{Zn^{++}} a^2_{Cl^-}) \qquad \textbf{(32b)}\end{aligned}$$

En vez de aproximarnos a la f.e.m. de la celda por medio de los potenciales de electrodos simples, es posible aplicar la ecuación (28) directamente a la reacción de la celda dada en la ecuación (32a). Si lo hacemos así, hallamos

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0_{celda} - \frac{RT}{2\,\mathcal{F}} \ln (a_{Zn^{++}} a^2_{Cl^-}) \qquad \textbf{(33)}$$

donde $\mathcal{E}^0_{celda}$ es el *potencial tipo de la celda.* Al comparar las ecuaciones (32b) y (33), que deben ser idénticas, encontramos $\mathcal{E}^0_{celda} = \mathcal{E}^0_{Zn} + \mathcal{E}^0_C$; esto es, que *el valor de $\mathcal{E}^0$ de la celda es la suma de los valores de $\mathcal{E}^0$ de los electrodos que la componen.* Esta relación,

$$\mathcal{E}^0_{celda} = \mathcal{E}^0_1 + \mathcal{E}^0_2 \qquad \textbf{(34)}$$

se aplica a una celda cualquiera. En consecuencia, en cuanto conozcamos las f.e.m. de los electrodos conoceremos también la de la celda, y la ecuación (28) puede aplicarse directamente a la reacción global de aquélla.

Al usar la ecuación (34) a cada electrodo estándar debe prefijarse el signo correspondiente a la reacción de la manera en que se verifica en la celda. Así, la del electrodo de cinc en la ecuación (29) es una oxidación, y por lo tanto $\mathcal{E}^0_{Zn} = +0.7618$ voltios a 25°C. La reacción en el electrodo de calomel es de reducción, y por lo tanto $\mathcal{E}^0_C = +0.2680$ voltios. En consecuencia, $\mathcal{E}^0_{celda}$ es

$$\begin{aligned}\mathcal{E}^0_{celda} &= 0.7618 + 0.2680 \\ &= 1.0298 \text{ voltios}\end{aligned}$$

POTENCIALES ESTANDAR Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Las f.e.m. de los electrodos tipo y de las celdas pueden utilizarse para obtener las constantes de equilibrio. En efecto, de acuerdo con la ecuación (27), ΔF^0 en cualquier proceso electroquímico viene dada por

$$\Delta F^0 = -n\mathcal{F}\mathcal{E}^0$$

Pero ΔF^0 está relacionada con la constante de equilibrio K_a del proceso mediante la ecuación

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_a$$

Al igualar estas dos expresiones, resulta

$$-n\mathcal{F}\mathcal{E}^0 = -RT \ln K_a$$

y de aquí

$$\mathcal{E}^0 = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln K_a \qquad \textbf{(35)}$$

Por medio de la ecuación (35) podemos evaluar K_a a partir de $\mathcal{E}^0$, o viceversa si conocemos el valor de K_a. Así, en la reducción de los iones estannoso por el talio, $\mathcal{E}^0 = 0.196$ voltios a 25°C. Para este proceso la constante de equilibrio es:

$$0.196 = \frac{0.05916}{1} \log_{10} K_a$$

$$\log_{10} K_a = \frac{0.196}{0.05916} = 3.31$$

$$K_a = 2.0 \times 10^3$$

Como K_a en este caso vale

$$K_a = \frac{a_{Tl^+}}{a_{Sn^{++}}^{1/2}}$$

donde las actividades son las de *equilibrio;* esto significa que si adicionamos talio a una solución de iones estannosos, la reacción procederá alcanzándose el equilibrio cuando la actividad de los iones taliosos se hace igual a

$$\begin{aligned} a_{Tl^+} &= K_a\, a_{Sn^{++}}^{1/2} \\ &= 2.0 \times 10^3\, a_{Sn^{++}}^{1/2} \end{aligned}$$

y en estas condiciones ya no se verifica ninguna acción química posterior.

CLASIFICACION DE LOS ELECTRODOS

En el trabajo electroquímico las celdas de que se dispone comprenden diversos electrodos según el propósito que se pretende. Los grupos más importantes son cinco:

1. Electrodos de metal-ion metálico.
2. Electrodos de amalgama.
3. Electrodos de gas.
4. Electrodos de metal-sal insoluble.
5. Electrodos de oxidación-reducción.

Ahora procederemos a discutir cada uno de ellos.

ELECTRODOS DE METAL-ION METAL

En este grupo se clasifican aquellos electrodos de un metal en equilibrio con una solución de sus iones, y se han descrito en detalle con anterioridad. Como ejemplos podemos señalar a los de cobre, cinc, cadmio y sodio. Todos ellos operan según la reacción general siguiente:



$$M = M^{+n} + n \ominus \qquad \textbf{(36)}$$

para los cuales la ecuación del potencial electródico está dada por

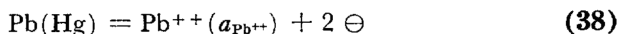
$$\mathcal{E}_M = \mathcal{E}_M^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln a_{M^{+n}} \qquad \textbf{(37)}$$

Cada uno de estos electrodos es *reversible* respecto a sus propios iones, es decir, su potencial es sensible y condicionado a las actividades de sus iones en solución donde se encuentran inmersos. Así, el electrodo de cinc es reversible a los iones cinc, el de hierro a los ferrosos, el estaño a los estannosos, etcétera.

ELECTRODOS DE AMALGAMA

Es práctica usual sustituir a los metales puros por sus *amalgamas,* es decir, soluciones del metal en mercurio, en el caso de los electrodos de metal-ion metálico. Las amalgamas de los metales más activos que el mercurio se comportan esencialmente como lo hacen los metales puros, su única diferencia es que la actividad del metal disminuye por la dilución del mercurio. Estos electrodos de amalgama se prefieren con frecuencia porque el equilibrio se establece más rápidamente que cuando se utilizan los metales puros, y porque además son más fácilmente reversibles. Con metales como el sodio, potasio, o calcio la actividad en las soluciones acuosas es demasiado grande para usarlos directamente. Sin embargo, al amalgamar estos metales, la actividad disminuye tanto que permite mediciones aún en presencia de agua. Existe todavía otro factor que favorece el empleo de amalgamas y es que las impurezas causan una conducta impredecible en el caso de los metales puros incluso cuando se encuentran en cantidades muy pequeñas, se diluyen con frecuencia por la amalgamación para dar resultados satisfactorios y reproducibles.

Como un ejemplo de los electrodos de esta naturaleza podemos señalar a la amalgama de plomo, constituida por amalgama de este elemento que representamos en la escritura por Pb(Hg), sumergida en una solución de iones plumboso, esto es, $Pb(Hg) \mid Pb^{++}(a_{Pb^{++}})$. En este electrodo la reacción es



$$Pb(Hg) = Pb^{++}(a_{Pb^{++}}) + 2 \ominus \qquad \textbf{(38)}$$

y de aquí el potencial electródico $\mathcal{E}_a$ está dado por

$$\mathcal{E}_a = \mathcal{E}^0_{Pb} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{Pb^{++}}}{a_{Pb}} \tag{39}$$

donde $\mathcal{E}^0_{Pb}$ es el potencial electródico estándar correspondiente al plomo puro, $a_{Pb^{++}}$ es la actividad de los iones plumboso, y a_{Pb} es *la actividad del plomo metálico en la amalgama*. En general, a_{Pb} no vale la unidad. El procedimiento usual es el de escribir la ecuación (39) así

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_a &= \left(\mathcal{E}^0_{Pb} + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln a_{Pb}\right) - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln a_{Pb^{++}} \\ &= \mathcal{E}^0_a - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln a_{Pb^{++}}\end{aligned} \tag{40}$$

donde $\mathcal{E}^0_a$ es el potencial tipo de la amalgama dada, a evaluar primero. Después, a fin de convertir $\mathcal{E}^0_a$ en $\mathcal{E}^0_{Pb}$, la f.e.m. de la amalgama se mide contra el plomo puro cuando ambos se sumergen en una solución de iones plumboso de la *misma* concentración. Como en el caso del plomo puro la ecuación del potencial de electrodo simple es

$$\mathcal{E}_{Pb} = \mathcal{E}^0_{Pb} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln a_{Pb^{++}}$$

mientras que en el caso de la amalgama su valor está dado por la ecuación (40), la diferencia de potencial $\mathcal{E}$ entre los electrodos de plomo y amalgamados vale

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \mathcal{E}_{Pb} - \mathcal{E}_a \\ &= \left(\mathcal{E}^0_{Pb} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln a_{Pb^{++}}\right) - \left(\mathcal{E}^0_a - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln a_{Pb^{++}}\right) \\ &= \mathcal{E}^0_{Pb} - \mathcal{E}^0_a\end{aligned} \tag{41}$$

En consecuencia, conocidos $\mathcal{E}$ y $\mathcal{E}^0_a$ se evalúa $\mathcal{E}^0_{Pb}$, y los datos de la f.e.m. obtenidos con la amalgama se reducen a los de los metales puros. Así Carmody[2] encontró que para una amalgama de plomo particular que él utilizó en sus estudios, el potencial del electrodo estándar de Pb(Hg) | Pb^{++} era de 0.1207 voltios a 25°C, mientras que la f.e.m. de una celda constituida de esta amalgama y plomo puro en una solución de iones plumboso era 0.0058 voltios. El potencial tipo del Pb | Pb^{++} a 25°C resulta entonces

$$\begin{aligned}\mathcal{E}^0_{Pb} &= \mathcal{E} + \mathcal{E}^0_a \\ &= 0.0058 + 0.1207 \\ &= 0.1265 \text{ volt}\end{aligned}$$

[2] Carmody, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2905 (1929).

ELECTRODOS DE GAS

Estos consisten de un gas que burbujea alrededor de un alambre u hoja de metal inerte en una solución que contiene iones, a los cuales el gas es reversible. La función de este metal que ordinariamente es platino platinado, es facilitar el establecimiento del equilibrio entre el gas y sus iones, y servir de contacto eléctrico del electrodo.

En este tipo de electrodos se encuentra el del gas hidrógeno reversible a los iones hidrógeno, el de cloro reversible a sus iones, y el electrodo de oxígeno, cuya fuerza electromotriz depende de la actividad de los iones oxhidrilo. Sin embargo, aunque los dos primeros electrodos pueden hacerse reversibles, no se ha encontrado un material suficientemente adecuado para que catalice satisfactoriamente el establecimiento del equilibrio entre oxígeno y los iones oxhidrilo. Cualquier información precisa disponible del último electrodo se ha obtenido no por mediciones directas, sino mediante cálculos de las energías libres obtenidas de diversas fuentes.

La reacción fundamental del electrodo de hidrógeno es



$$\tfrac{1}{2}\,H_2(g, P_{H_2}) = H^+(a_{H^+}) + \ominus \qquad \textbf{(42)}$$

Como la actividad del gas hidrógeno es igual a su presión, P_{H_2}, en atmósferas, cuando ésta es baja, el potencial del electrodo simple de este elemento está determinado tanto por su presión alrededor del electrodo, como por la actividad de los iones hidrógeno en la solución, es decir,

$$\mathcal{E}_{H_2} = \mathcal{E}^0_{H_2} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{H^+}}{P^{1/2}_{H_2}} \qquad \textbf{(43)}$$

Pero $\mathcal{E}^0_{H_2}$, esto es, la f.e.m. del electrodo de hidrógeno a la presión de 1 atmósfera y actividad unidad de sus iones sirve de referencia en las mediciones de la f.e.m. de todos los electrodos simples y se hace por definición igual a cero a cualquier temperatura. En consecuencia, la ecuación (43) nos da:

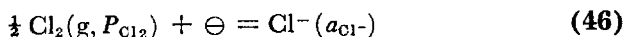
$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{H_2} &= -\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{H^+}}{P^{1/2}_{H_2}} \\ &= -\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln P^{1/2}_{H_2} \end{aligned} \qquad \textbf{(44)}$$

Además, cuando la presión del hidrógeno es 1 atmósfera, $\ln P^{1/2}_{H_2} = 0$. Entonces:

$$\mathcal{E}_{H_2} = -\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H^+} \qquad \textbf{(45)}$$

y el electrodo de hidrógeno se vuelve solo estrictamente dependiente de la actividad de los iones hidrógeno en la solución, es decir, del pH. Este uso del electrodo de hidrógeno para las mediciones del pH se discutirá más tarde.

El de cloro presenta un comportamiento similar. En este caso la reacción de reducción es



$$\tfrac{1}{2}\,Cl_2(g, P_{Cl_2}) + \ominus = Cl^-(a_{Cl^-}) \qquad \textbf{(46)}$$

y por lo tanto la f.e.m. vendrá dada por

$$\mathcal{E}_{Cl_2} = \mathcal{E}^0_{Cl_2} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Cl^-}}{P^{1/2}_{Cl_2}} \qquad \textbf{(47)}$$

Sin embargo, $\mathcal{E}^0_{Cl_2}$ no es cero, sino igual a 1.3595 voltios a 25°C.

ELECTRODOS DE METAL-SAL INSOLUBLE

Son de una importancia extraordinaria en electroquímica y de gran uso. En esta categoría se incluyen a los de calomel, plata-cloruro de plata, plomo-sulfato de plomo, plata-bromuro de plata y otros.

La característica común de estos electrodos es que todos ellos constan de un metal en contacto con una de sus sales difícilmente solubles y una solución que contiene el ion presente en la *sal que no es el ion metálico.* Por ejemplo, el electrodo de plata-cloruro de plata y sumergido en una solución de iones cloro. De igual manera, el electrodo de plomo-sulfato de plomo bien es plomo puro o amalgama de este último metal recubierto con cristales de sulfato de plomo y rodeados por soluciones de sulfatos. En todos los casos, estos *electrodos son reversibles a los demás iones distintos al metal presente en la sal insoluble.* Así los electrodos de calomel y de plata-cloruro de plata son reversibles a los iones cloro, el de plomo-sulfato de plomo a los iones sulfato, el de plata-bromuro de plata a los iones bromo, etc. La razón de todo esto puede verse en la discusión siguiente sobre el electrodo de plata-cloruro de plata, que es muy típico dentro de este grupo.

Consideremos un electrodo de plata sumergido en una solución que contiene iones cloro saturada con cloruro de plata. Si imaginamos que este electrodo actúa como uno ordinario de metal-ion metálico, los iones plata pasarán del electrodo a la solución según la reacción



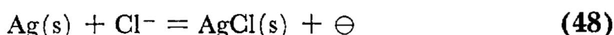
$$Ag(s) = Ag^+ + \ominus \qquad \textbf{(a)}$$

Sin embargo, como la solución está saturada con cloruro de plata, la introducción de iones de este metal trastornará los requisitos del producto de solubilidad de esta sal. En consecuencia, a fin de restablecer el equilibrio de solubilidad, los iones de plata tendrán que combinarse con los de cloro para precipitar el cloruro de plata sólido de acuerdo con la relación



$$Ag^+ + Cl^- = AgCl(s) \qquad \textbf{(b)}$$

Además, como la reacción global es la suma de todos los procesos que acontecen en el electrodo, será la suma de (a) y (b), es decir,



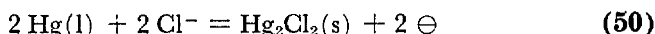
$$Ag(s) + Cl^- = AgCl(s) + \ominus \qquad \textbf{(48)}$$

En esta reacción la ecuación del potencial electródico es

$$\mathcal{E}_{Ag\text{-}AgCl} = \mathcal{E}^0_{Ag\text{-}AgCl} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}} \qquad \textbf{(49)}$$

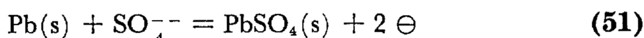
y de aquí que este electrodo resulte reversible a los *iones cloro.*

De manera análoga se deducen las reacciones de los otros tipos de electrodos. Así hallamos para el de calomel



$$2\,Hg(l) + 2\,Cl^- = Hg_2Cl_2(s) + 2\,\ominus \qquad \textbf{(50)}$$

para el de plomo-sulfato de plomo



$$Pb(s) + SO_4^{--} = PbSO_4(s) + 2\,\ominus \qquad \textbf{(51)}$$

y para el electrodo de plata-bromuro de plata

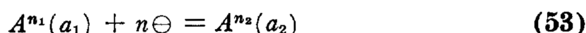


$$Ag(s) + Br^- = AgBr(s) + \ominus \qquad \textbf{(52)}$$

ELECTRODOS DE OXIDACION-REDUCCION

Aunque toda reacción electródica comprende una oxidación o reducción, el término *electrodos de oxidación-reducción* se emplea para designar aquéllos en los cuales la f.e.m. resulta de la presencia de *iones* de una sustancia en dos estados diferentes de oxidación. Cuando se inserta un alambre de platino en una solución que contiene los iones ferroso y férrico se encuentra que el alambre adquiere un potencial. Lo mismo ocurre con las soluciones de iones ceroso y cérico, estannoso-estánnico, manganoso-permangánico, etc. Las f.e.m. de estos electrodos surgen de la tendencia de los iones en un estado de oxidación, a pasar a otro segundo más estable. La función del alambre de platino es simplemente "restablecer" el potencial correspondiente a esta tendencia hacia la disminución de energía libre, y servir de contacto eléctrico del electrodo.

La reacción general para todos los electrodos del tipo de oxidación-reducción se escribe así:

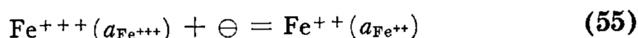


$$A^{n_1}(a_1) + n\ominus = A^{n_2}(a_2) \qquad \textbf{(53)}$$

donde n_1 es la valencia en el estado superior de oxidación, n_2 en el inferior, mientras que $n = n_1 - n_2$ es el *cambio de valencia* que acompaña al proceso. A partir de la ecuación (53) se deduce que la ecuación de la f.e.m. es:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad \textbf{(54)}$$

es decir, que la f.e.m. de los electrodos de oxidación-reducción depende de *la relación de las actividades* de los dos iones. Así, para el electrodo férrico-ferroso, designado simbólicamente por $Pt \mid Fe^{+++}, Fe^{++}$, la reacción es



$$Fe^{+++}(a_{Fe^{+++}}) + \ominus = Fe^{++}(a_{Fe^{++}}) \qquad (55)$$

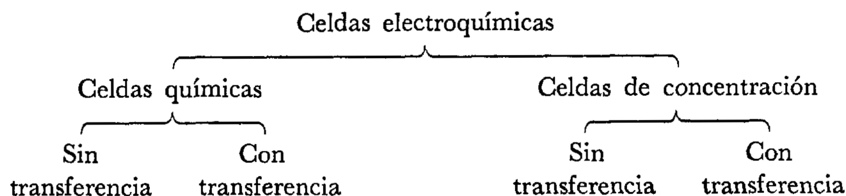
y la f.e.m. del electrodo está dada por

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Fe^{++}}}{a_{Fe^{+++}}} \qquad (56)$$

En la tabla 12–3 se muestran los valores de $\mathcal{E}^0$ para diferentes electrodos de este tipo a 25°C.

CELDAS ELECTROQUIMICAS

Cuando se combinan varios electrodos, resultan dos clases de celdas, a saber: (a) *químicas,* en las cuales la f.e.m. se debe a una *reacción química* que ocurre en la celda, y (b) *celdas de concentración,* en que la f.e.m. es debida al decremento de energía libre que acompaña a la *transferencia de materia* desde una parte de la celda a otra. Además, cada uno de estos tipos involucra unas veces y otras no de una junta líquida; o como usualmente se dice, se trata de celdas con o sin *transferencia.* Con esta base llegamos a la clasificación siguiente de las celdas electroquímicas:



CELDAS QUIMICAS SIN TRANSFERENCIA

Para construir una celda química sin unión líquida o transferencia, deben seleccionarse dos electrodos y un electrólito de manera que *uno de los electrodos resulte reversible al catión y el otro al anión del electrólito.* Por ejemplo, si deseamos una celda sin transferencia y empleamos ácido clorhídrico como electrólito, debemos utilizar un electrodo reversible a los iones hidrógeno, es decir, el de hidrógeno, y otro reversible a los iones cloro, que puede ser tanto: la plata-cloruro de plata, el mercurio-cloruro mercurioso, o el electrodo de cloro, todos los cuales son reversibles a este ion. Para un electrólito como el bromuro de cinc debemos emplear bien sea el bromo, mercurio-bromuro mercurioso, o plata-bromuro de plata como electrodo para los iones bromo, y cinc para el otro electrodo.

Cuando es posible, se selecciona el electrodo más adecuado; si bien esta elección determina la reacción global de la celda y el valor de $\mathcal{E}^0$, es característico de todas las posibilidades tales que dan la misma dependencia de la f.e.m. de la celda con la actividad del electrólito.

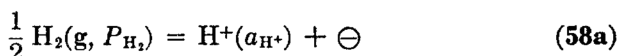
Como un ejemplo típico de las celdas químicas sin transferencia, elegiremos:



$$H_2(g, P_{H_2}) \mid HCl(a_{HCl}), AgCl(s) \mid Ag \qquad \textbf{(57)}$$

que consta de los electrodos de hidrógeno y plata-cloruro de plata en un medio de ácido clorhídrico. Como estos electrodos son reversibles a los iones del electrólito, pueden sumergirse directamente en el ácido para dar una celda sin líquido de unión. La fuerza electromotriz total se compone entonces de las existentes en las interfases electrodo-solución.

En la celda (57) el electrodo de hidrógeno es negativo, y obtenemos para la oxidación en él:

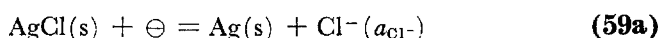


$$\frac{1}{2} H_2(g, P_{H_2}) = H^+(a_{H^+}) + \ominus \qquad \textbf{(58a)}$$

y

$$\mathcal{E}_{H_2} = -\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \qquad \textbf{(58b)}$$

De nuevo, para la reducción en el electrodo de plata-cloruro de plata tenemos

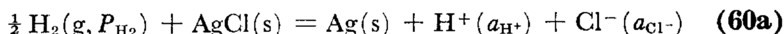


$$AgCl(s) + \ominus = Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-}) \qquad \textbf{(59a)}$$

y

$$\mathcal{E}_{Ag-AgCl} = \mathcal{E}^0_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{Cl^-} \qquad \textbf{(59b)}$$

Al sumar ahora las ecuaciones (58a) y (59a) se deduce que la reacción de la celda es:



$$\tfrac{1}{2} H_2(g, P_{H_2}) + AgCl(s) = Ag(s) + H^+(a_{H^+}) + Cl^-(a_{Cl^-}) \qquad \textbf{(60a)}$$

mientras que la combinación de las ecuaciones (58b) y (59b) nos da su f.e.m., esto es,

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{celda} &= \mathcal{E}^0_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{(a_{H^+}a_{Cl^-})}{P_{H_2}^{1/2}} \\ &= \mathcal{E}^0_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{HCl}}{P_{H_2}^{1/2}} \end{aligned} \qquad \textbf{(60b)}$$

En esta última ecuación a_{HCl}, la actividad del electrólito como un todo, ha sido sustituido por su equivalente $a_{H^+}a_{Cl^-}$.

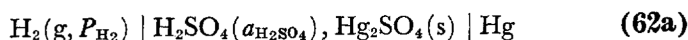
La ecuación (60a) indica que la f.e.m. de esta celda resulta de una reacción química, esto es, la reducción del cloruro de plata por el gas hidrógeno para formar plata sólida y ácido clorhídrico ($H^+ + Cl^-$) en *solución*. Como esta celda no posee ningún puente de unión líquida, constituye una celda sin transferencia. Además, la ecuación (60b) muestra que la f.e.m.

de la misma depende de la actividad del ácido en solución y de la presión del gas hidrógeno. Cuando este último es de 1 atm, como acontece usualmente bajo las condiciones experimentales, la ecuación (60b) se reduce a

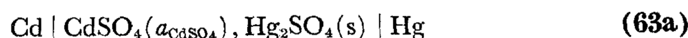
$$\mathcal{E}_{\text{celda}} = \mathcal{E}^0_{\text{Ag-AgCl}} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{\text{HCl}} \tag{61}$$

y la f.e.m. depende únicamente de la actividad del ácido clorhídrico en solución.

Por el procedimiento descrito antes se verifica fácilmente que

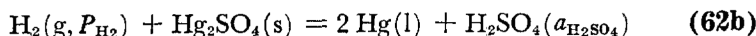


$$H_2(g, P_{H_2}) \mid H_2SO_4(a_{H_2SO_4}), Hg_2SO_4(s) \mid Hg \tag{62a}$$

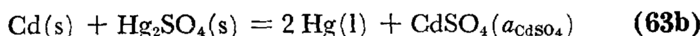


$$Cd \mid CdSO_4(a_{CdSO_4}), Hg_2SO_4(s) \mid Hg \tag{63a}$$

son las celdas químicas sin transferencia cuyas reacciones son



$$H_2(g, P_{H_2}) + Hg_2SO_4(s) = 2\,Hg(l) + H_2SO_4(a_{H_2SO_4}) \tag{62b}$$



$$Cd(s) + Hg_2SO_4(s) = 2\,Hg(l) + CdSO_4(a_{CdSO_4}) \tag{63b}$$

Finalmente, la f.e.m. en (62b) cuando la presión de hidrógeno es de 1 atm, vale

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0_{\text{Hg-Hg}_2\text{SO}_4} - \frac{RT}{2\,\mathcal{F}} \ln a_{H_2SO_4} \tag{62c}$$

mientras que para (63b) $\mathcal{E}$ es

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0_{\text{celda}} - \frac{RT}{2\,\mathcal{F}} \ln a_{CdSO_4} \tag{63c}$$

donde $\mathcal{E}^0_{\text{celda}}$ es la suma de los potenciales electródicos tipo del cadmio y mercurio-sulfato mercurioso.

Las celdas químicas sin transferencia poseen una extensa aplicación en la evaluación de los potenciales de los electrodos tipo de las celdas y electrodos y en la determinación de los coeficientes de actividad de diversos electrólitos a partir de las f.e.m. Para ilustrar el método, consideremos específicamente a la celda representada en la ecuación (57), en la cual la f.e.m. cuando la presión del hidrógeno es de 1 atmósfera, está dada por la ecuación (61). El problema es en este caso el siguiente: ¿Cómo evaluar $\mathcal{E}^0_{\text{Ag-AgCl}}$ y los coeficientes de actividad de las soluciones de ácido clorhídrico de diversas molaridades con una serie de mediciones de f.e.m., hechas en celdas como la de la ecuación (57), cuando varía la concentración del ácido?

En primer lugar, la actividad del ácido clorhídrico a una molaridad m con un coeficiente de actividad media γ viene dada por la expresión $a_{\text{HCl}} =$

$m^2\gamma^2$. Al sustituir este valor de a_{HCl} en la ecuación (61) y ordenar los términos, resulta

$$\mathcal{E}_{celda} = \mathcal{E}^0_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln (m^2\gamma^2)$$

$$= \mathcal{E}^0_{Ag-AgCl} - \frac{2\,RT}{\mathcal{F}} \ln m - \frac{2\,RT}{\mathcal{F}} \ln \gamma$$

$$\left(\mathcal{E}_{celda} + \frac{2\,RT}{\mathcal{F}} \ln m\right) = \mathcal{E}^0_{Ag-AgCl} - \frac{2\,RT}{\mathcal{F}} \ln \gamma \tag{64}$$

Todas las cantidades del lado izquierdo de la ecuación (64) son determinables experimentalmente, y por tanto γ se calcula cuando se conoce $\mathcal{E}^0_{Ag-AgCl}$. Para determinar esta última cantidad se grafica $[\mathcal{E}_{celda} + (2\,RT/\mathcal{F}) \ln m]$, contra $\sqrt{\mu}$, esto es, la raíz cuadrada de la fortaleza iónica de la solución que en este caso es idéntica con $\sqrt{m}$, y la gráfica se extrapola a $\sqrt{\mu} = 0$. Para efectuar con seguridad esta extrapolación, se precisa conocer los datos de las f.em. de las soluciones diluidas. Así cuando $m = 0$, $\gamma = 1$, el último término del lado derecho de la ecuación (64) se hace igual a cero, y el valor de la ordenada al extrapolar nos da inmediatamente $\mathcal{E}^0_{Ag-AgCl}$. Conocida esta constante, la diferencia entre $[\mathcal{E}_{celda} + (2\,RT/\mathcal{F}) \ln m]$ y $\mathcal{E}^0_{Ag-AgCl}$ para cada valor de m nos da $(2\,RT/\mathcal{F}) \ln \gamma$, y por lo tanto γ.

En la tabla 12–5 la columna 1 nos proporciona las molalidades de cierto número de soluciones diluidas de ácido clorhídrico, y la columna 2 las f.e.m. a 25°C obtenidas de aquéllas con las celdas en discusión. De aquí que la cantidad $[\mathcal{E}_{celda} + (2\,RT/\mathcal{F}) \ln m]$ se obtiene por cálculo, y al graficar estos valores contra $\sqrt{m}$ se encuentra uno de $\mathcal{E}^0_{Ag-AgCl}$ a 25°C igual a 0.2225 voltios cuando se hace la extrapolación $\sqrt{m} = 0$. Usando este valor de $\mathcal{E}^0_{Ag-AgCl}$

TABLA 12–5. Coeficientes de actividad del HCl a partir de las f.e.m. de la celda H_2 | HCl, AgCl(s) | Ag a 25°C *

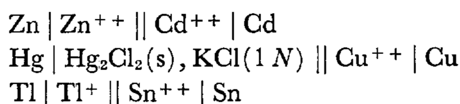
m_{HCl}	$\mathcal{E}_{celda}$ (voltios)	Coeficiente de actividad γ
0.003215	0.52053	0.942
0.004488	0.50384	0.933
0.005619	0.49257	0.926
0.007311	0.47948	0.917
0.009138	0.46860	0.909
0.011195	0.45861	0.903
0.013407	0.44974	0.895
0.01710	0.43783	0.884
0.02563	0.41824	0.866
0.05391	0.38222	0.829
0.1238	0.34199	0.788

* Según D. A. MacInnes, *Principles of Electrochemistry*, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1939, pág. 187.

y los de $\mathcal{E}_{\text{celda}}$ y m en la ecuación (64), se encuentran los coeficientes de actividad del ácido clorhídrico señalados en la columna 3 de la tabla.

CELDAS QUIMICAS CON TRANSFERENCIA

Aunque también en este caso la f.e.m. resulta de una reacción química, sin embargo su dispositivo electródico posee una unión líquida entre las soluciones de los diferentes electrólitos. Las celdas de este tipo son muy comunes; así citamos, por ejemplo, a las



$$Zn \mid Zn^{++} \parallel Cd^{++} \mid Cd$$
$$Hg \mid Hg_2Cl_2(s), KCl(1\,N) \parallel Cu^{++} \mid Cu$$
$$Tl \mid Tl^{+} \parallel Sn^{++} \mid Sn$$

que pertenecen a esta categoría. Al tratarlas hemos supuesto que la f.e.m. total es la suma de los potenciales de los dos electrodos, lo cual aunque es válido con cierto grado de aproximación no lo es exactamente, y en consecuencia se requiere una consideración mayor.

El contacto entre soluciones de concentración distinta, o de iones diferentes, o ambos, conduce a un potencial de unión $\mathcal{E}_j$. Este surge de la difusión de los iones a través de la frontera entre las dos soluciones. Por causa del gradiente de concentración que existe a través de dicha frontera, los iones se difunden del lado de mayor concentración al de menor. Si ambos migran con igual velocidad, tal difusión no producirá mayores complicaciones. Sin embargo, éste no es el caso general, sino que los más rápidos cruzan la frontera a la cabeza de los más lentos y se origina una separación de cargas que a su vez produce un potencial de unión que se mide experimentalmente y que junto con los potenciales de los dos electrodos aparece en la f.e.m. total de la celda. Con otras palabras, siempre que existe un potencial de unión $\mathcal{E}_j$, la fuerza electromotriz no está dada por la relación $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$, donde $\mathcal{E}_1$ y $\mathcal{E}_2$ son los potenciales electródicos, sino que en su lugar vale

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_j \qquad \textbf{(65)}$$

En la mayoría de los casos los potenciales de unión no se pueden medir separadamente. Por tanto, se han hecho diversos intentos para calcularlos,[3] y llegar de ahí por medio de la ecuación (65) a la suma de los potenciales de los electrodos correspondientes a la reacción de la celda. Sin embargo, el progreso realizado en este sentido no es suficiente para permitir sin ambigüedades el cálculo de $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$ a partir de $\mathcal{E}$. Por esta razón las celdas químicas con transferencia no son seguras para la evaluación *exacta* de sus propiedades termodinámicas. No obstante, en condiciones experimentales

[3] Véase D. A. MacInnes, *Principles of Electrochemistry,* Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1939, capítulo XIII.

adecuadas, proporcionan una información valiosa, y se emplean con profusión en las mediciones de pH, titulaciones conductimétricas, etc.

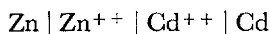
El medio más simple de formar una unión líquida entre dos soluciones es ponerlas en contacto en un tubo sin causar una mezcla indebida. Aunque cuando se preparan con meticulosidad estas *uniones estáticas* permanecen bien marcadas y dan potenciales reproducibles, el dispositivo de *unión fluida* es más satisfactorio. En este último caso las dos soluciones se ponen en contacto como dos corrientes que emergen en un tubo común y fluyen hacia fuera. Por este procedimiento el límite entre las dos soluciones se puede mantener continuamente renovado y marcado.

Sin embargo, el tipo de unión más frecuente es el *puente salino*. En este caso, como se señala en la figura 12–5, se interpone entre las dos soluciones a otra bastante concentrada, usualmente de cloruro de potasio 1 *N* o saturada. Con este puente salino se reduce o minimiza el potencial de unión. La forma en que esto se lleva a cabo, no aparece claro, pero se supone asociado con el hecho de que los dos iones en el cloruro de potasio poseen igual velocidad, y operan para dar potenciales de unión entre las dos soluciones y el puente que son de signo opuesto, y de ahí que se cancelan en cierto grado. Que ocurra una reducción de los potenciales de unión con ayuda de los puentes salinos parece problemático y aún más si lo hacen de manera que dichos potenciales resulten despreciables. No obstante, efectivos o no, permanece el hecho de su extensa aplicación en los diversos dispositivos electroquímicos.

En los cálculos que comprenden estas celdas se supone que un puente salino elimina completamente el potencial de unión y que la f.e.m. medida es simplemente la suma de los dos potenciales electródicos. Cuando se hace caso omiso de $\mathcal{E}_j$ es costumbre escribir dos líneas verticales entre las dos soluciones, de esta manera


$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{Zn}^{++} \parallel \mathrm{Cd}^{++} \mid \mathrm{Cd}$$

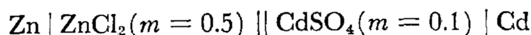
Por otra parte, cuando reconocemos la presencia de una unión líquida, se coloca una sola línea, de esta forma


$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{Zn}^{++} \mid \mathrm{Cd}^{++} \mid \mathrm{Cd}$$

La característica de las celdas químicas con transferencia es que involucran en sus ecuaciones de f.e.m. la *actividad de los iones* en lugar de las actividades del electrólito como un todo. Esto sugiere que tales celdas son adecuadas para la evaluación de las actividades y coeficientes de actividad de los iones particulares, pero no es exactamente el caso a causa de la incertidumbre del potencial de unión. En efecto, es consenso general que no existe un método termodinámico conocido que permita algo más que la determinación del coeficiente de actividad media de un electrólito. Por esa razón, cuando se usan las fuerzas electromotrices de las celdas químicas con

transferencia para evaluar los coeficientes de actividad media de los iones se sobreentiende que las cantidades evaluadas poseen sólo un significado casi termodinámico. De nuevo, al calcular las f.e.m. de dichas celdas a partir de las molalidades y coeficientes de actividad, es práctica usual suponer que el coeficiente de actividad de un ion cualquiera es esencialmente igual al de actividad media geométrica del electrólito y se emplea este último. Con estas consideraciones en mente procederemos ahora a realizar un cálculo específico.

EJEMPLO: Supongamos que se desea evaluar a 25°C la f.e.m. de la celda



$$Zn \mid ZnCl_2(m = 0.5) \parallel CdSO_4(m = 0.1) \mid Cd$$

donde los valores de m son las molalidades de las dos soluciones. En este caso

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Cd^{++}}}$$

Como $a_{Zn^{++}} = m_{Zn^{++}} \cdot \gamma_{Zn^{++}}$; y $a_{Cd^{++}} = m_{Cd^{++}} \cdot \gamma_{Cd^{++}}$, donde γ es el coeficiente de actividad de los iones respectivos, la ecuación anterior puede escribirse así:

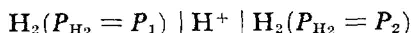
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{m_{Zn^{++}}\gamma_{Zn^{++}}}{m_{Cd^{++}}\gamma_{Cd^{++}}}$$

Ahora bien, a 25°C $\mathcal{E}^0 = 0.359$ voltios en esta celda. De nuevo para el $ZnCl_2$ 0.5m, $\gamma = 0.376$, mientras que para el $CdSO_4$ 0.1m, $\gamma = 0.137$. Si suponemos que los coeficientes de actividad tienen los mismos valores de γ, encontramos

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= 0.359 - \frac{0.05916}{2} \log_{10} \frac{(0.5)(0.376)}{(0.1)(0.137)} \\ &= 0.359 - 0.034 \\ &= 0.325 \text{ voltios a } 25°C \end{aligned}$$

CELDAS DE CONCENTRACION

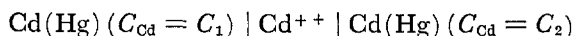
De manera distinta que las celdas químicas, cuya f.e.m. surge de una reacción, las de *concentración proceden de una transferencia de materia desde un electrodo a otro como consecuencia de una diferencia de concentración entre los dos.* Diferencia que surge a veces del hecho de que dos electrodos iguales sumergidos en la misma solución pueden estar a una concentración distinta, como en el caso de dos electrodos de hidrógeno a presiones desiguales sumergidos en una misma solución de sus iones, esto es:



$$H_2(P_{H_2} = P_1) \mid H^+ \mid H_2(P_{H_2} = P_2)$$

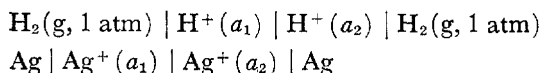
o dos electrodos amalgamados de diferente concentración sumergidos en

una solución de iones metálicos, así



$$\mathrm{Cd(Hg)}\,(C_{\mathrm{Cd}} = C_1)\ |\ \mathrm{Cd}^{++}\ |\ \mathrm{Cd(Hg)}\,(C_{\mathrm{Cd}} = C_2)$$

La diferencia de concentración puede también encontrarse no en los electrodos sino en las soluciones con las cuales se hallan en contacto. Así sucede con



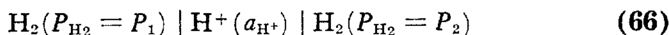
$$\mathrm{H_2(g,\ 1\ atm)}\ |\ \mathrm{H^+}(a_1)\ |\ \mathrm{H^+}(a_2)\ |\ \mathrm{H_2(g,\ 1\ atm)}$$

$$\mathrm{Ag}\ |\ \mathrm{Ag^+}(a_1)\ |\ \mathrm{Ag^+}(a_2)\ |\ \mathrm{Ag}$$

En las dos primeras celdas mencionadas no hay líquido de unión presente, y son por lo tanto *sin transferencia.* Por otra parte, las dos últimas comprenden un líquido de unión entre las dos soluciones de la misma especie pero de concentración desigual, y por eso, se denominan *celdas con transferencia.*

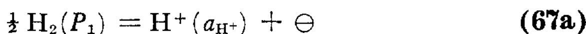
CELDAS DE CONCENTRACION SIN TRANSFERENCIA

Para ver cómo surge una f.e.m. donde se encuentran dos electrodos iguales en concentraciones diferentes, pero el electrólito es el mismo para ambos, consideremos primero el caso siguiente:



$$\mathrm{H_2}(P_{\mathrm{H_2}} = P_1)\ |\ \mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}})\ |\ \mathrm{H_2}(P_{\mathrm{H_2}} = P_2) \tag{66}$$

En el electrodo de la izquierda, la reacción de oxidación da

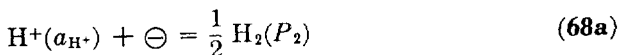


$$\tfrac{1}{2}\,\mathrm{H_2}(P_1) = \mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}) + \ominus \tag{67a}$$

y, por lo tanto, como $\mathcal{E}^0_{\mathrm{H_2}} = 0$

$$\mathcal{E}_1 = -\frac{RT}{\mathfrak{F}}\ln\frac{a_{\mathrm{H^+}}}{P_1^{1/2}} \tag{67b}$$

Análogamente, para la reducción en el electrodo del lado derecho, el proceso es



$$\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}) + \ominus = \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2}(P_2) \tag{68a}$$

y

$$\mathcal{E}_2 = -\frac{RT}{\mathfrak{F}}\ln\frac{P_2^{1/2}}{a_{\mathrm{H^+}}} \tag{68b}$$

Al sumar las ecuaciones (67a) y (68a), se deduce que la reacción de la celda es



$$\tfrac{1}{2}\,\mathrm{H_2}(P_1) = \tfrac{1}{2}\,\mathrm{H_2}(P_2) \tag{69a}$$

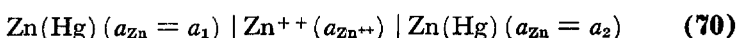
mientras que la f.e.m. de la celda que se obtiene por suma de las ecuaciones (67b) y (68b) es,

$$\mathcal{E} = -\frac{RT}{\mathfrak{F}}\ln\frac{a_{H^+}}{P_1^{1/2}} - \frac{RT}{\mathfrak{F}}\ln\frac{P_2^{1/2}}{a_{H^+}}$$

$$= -\frac{RT}{2\mathfrak{F}}\ln\frac{P_2}{P_1} \qquad \textbf{(69b)}$$

La ecuación (69a) muestra que la reacción de la celda comprende simplemente la transferencia de 0.5 moles de hidrógeno desde una presión P_1 a otra de P_2 atm; es decir, que la reacción de la celda en un proceso espontáneo es una expansión del gas hidrógeno. La ecuación (69b) enseña que la f.e.m. que resulta de esta expansión depende sólo de las dos presiones y es *independiente de la actividad de los iones hidrógeno* en que se encuentran sumergidos los electrodos.

Consideremos ahora otra celda de este tipo, esto es,



$$Zn(Hg)\,(a_{Zn} = a_1)\;|\;Zn^{++}(a_{Zn^{++}})\;|\;Zn(Hg)\,(a_{Zn} = a_2) \qquad \textbf{(70)}$$

que consta de dos amalgamas de cinc con actividades a_1 y a_2 inmersos en una solución de aquel metal cuya actividad es $a_{Zn^{++}}$. Análogamente a las ecuaciones (38) y (39), la reacción del electrodo izquierdo es



$$Zn(Hg)(a_1) = Zn^{++}(a_{Zn^{++}}) + 2\ominus \qquad \textbf{(71a)}$$

donde $\mathcal{E}_1$ está dado por

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}^0_{Zn} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\ln\frac{a_{Zn^{++}}}{a_1} \qquad \textbf{(71b)}$$

Para la reducción en el lado derecho, tenemos

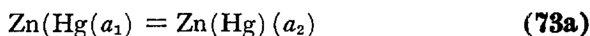


$$Zn^{++}(a_{Zn^{++}}) + 2\ominus = Zn(Hg)(a_2) \qquad \textbf{(72a)}$$

y

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}^{0\prime}_{Zn} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\ln\frac{a_2}{a_{Zn^{++}}} \qquad \textbf{(72b)}$$

donde $\mathcal{E}^{0\prime}_{Zn} = -\mathcal{E}^0_{Zn}$. Entonces, para la reacción de la celda resulta



$$Zn(Hg(a_1) = Zn(Hg)\,(a_2) \qquad \textbf{(73a)}$$

y su f.e.m. será

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0_{Zn} - \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\ln\frac{a_{Zn^{++}}}{a_1} + (-\mathcal{E}^0_{Zn}) - \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\ln\frac{a_2}{a_{Zn^{++}}}$$

$$= -\frac{RT}{2\mathfrak{F}}\ln\frac{a_2}{a_1} \qquad \textbf{(73b)}$$

A partir de la ecuación (73a) resulta evidente que la f.e.m. de esta celda se debe a la transferencia del cinc desde la amalgama donde su actividad es a_1 a aquélla cuya actividad es a_2. Además, la ecuación (73b) muestra que esta f.e.m. depende sólo de la relación de las actividades del cinc en las

dos amalgamas, y no interviene en absoluto la actividad de los iones cinc de la solución. En la ecuación de la f.e.m. de la celda final no aparece $\mathcal{E}^0$. Esto es válido en todas las celdas de concentración. Por esta razón, podemos concluir, que *en este tipo de celdas* $\mathcal{E}^0$ *es cero,* y la ecuación de la f.e.m. toma la forma simplificada siguiente

$$\mathcal{E}_{\text{celda}} = -\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad \textbf{(74)}$$

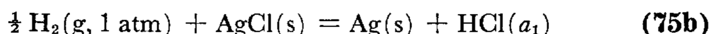
CELDAS DE CONCENTRACIONES ELECTROLITICAS SIN TRANSFERENCIA

Consideremos a una celda química sin transferencia, tal como



$$H_2(g, 1\ \text{atm}) \mid HCl(a_1), AgCl(s) \mid Ag \qquad \textbf{(75a)}$$

En este caso, la reacción que tiene lugar es



$$\tfrac{1}{2} H_2(g, 1\ \text{atm}) + AgCl(s) = Ag(s) + HCl(a_1) \qquad \textbf{(75b)}$$

y la f.e.m. de la celda, según la ecuación (61) vale

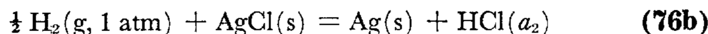
$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_1 \qquad \textbf{(75c)}$$

Para la misma celda pero con una actividad del ácido clorhídrico diferente, esto es,



$$H_2(g, 1\ \text{atm}) \mid HCl(a_2), AgCl(s) \mid Ag \qquad \textbf{(76a)}$$

la reacción es

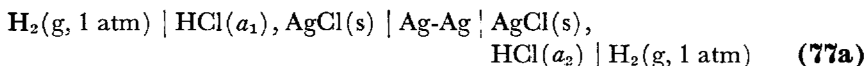


$$\tfrac{1}{2} H_2(g, 1\ \text{atm}) + AgCl(s) = Ag(s) + HCl(a_2) \qquad \textbf{(76b)}$$

y su f.e.m.

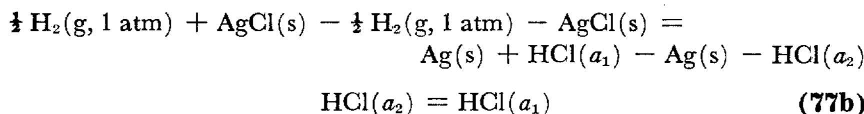
$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_2 \qquad \textbf{(76c)}$$

Si conectamos estas dos celdas en forma *opuesta* entre sí, esto es,



$$H_2(g, 1\ \text{atm}) \mid HCl(a_1), AgCl(s) \mid Ag\text{-}Ag \mid AgCl(s), HCl(a_2) \mid H_2(g, 1\ \text{atm}) \qquad \textbf{(77a)}$$

la reacción global de la combinación será la *diferencia* entre las ecuaciones (75b) y (76b), esto es,



$$\tfrac{1}{2} H_2(g, 1\ \text{atm}) + AgCl(s) - \tfrac{1}{2} H_2(g, 1\ \text{atm}) - AgCl(s) = Ag(s) + HCl(a_1) - Ag(s) - HCl(a_2)$$

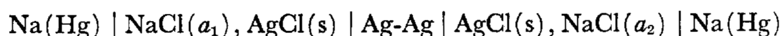
$$HCl(a_2) = HCl(a_1) \qquad \textbf{(77b)}$$

De manera análoga la f.e.m. de (77a) será la *diferencia* entre las ecuaciones (75c) y (76c). De aquí

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 \\ &= \left(\mathcal{E}^0 - \frac{RT}{\mathfrak{F}}\ln a_1\right) - \left(\mathcal{E}^0 - \frac{RT}{\mathfrak{F}}\ln a_2\right) \\ &= -\frac{RT}{\mathfrak{F}}\ln\frac{a_1}{a_2}\end{aligned} \tag{77c}$$

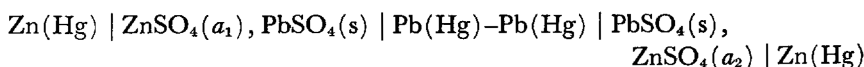
De acuerdo con la ecuación (77b) la reacción global que resulta de la combinación dada en la ecuación (77a) es una transferencia de un mol de ácido clorhídico de la solución por cada faradio arrastrado desde la celda, donde la actividad es a_2 a la solución donde la actividad es a_1. En consecuencia, mientras que cada una de las celdas individuales que constituyen la ecuación (77a) es una celda química, la combinación de las dos es *una de concentración sin transferencia en la cual la f.e.m. surge de las diferentes concentraciones del electrólito.* Para que esta f.e.m. sea positiva, la ecuación (77c) nos enseña que a_2 debe ser mayor que a_1; es decir, el proceso de transferencia es espontáneo por el paso de electrólito de una solución más a otra menos concentrada.

Las celdas de concentración de este tipo pueden disponerse a partir de las de cualquier tipo químico sin transferencia. Por ejemplo, una de cloruro de sodio resulta de la combinación



Na(Hg) | NaCl(a_1), AgCl(s) | Ag-Ag | AgCl(s), NaCl(a_2) | Na(Hg)

y otra de sulfato de cinc de la siguiente



Zn(Hg) | $ZnSO_4$(a_1), $PbSO_4$(s) | Pb(Hg)–Pb(Hg) | $PbSO_4$(s), $ZnSO_4$(a_2) | Zn(Hg)

Tales celdas son convenientes para la determinación de los coeficientes de actividad de los electrólitos involucrados. Con este fin es práctica usual mantener constante la concentración de uno de los electrólitos, y medir la f.e.m. de las celdas de la segunda solución cuya concentración varía. Si para a_1 y a_2 en la ecuación (77c) hacemos las sustituciones $a_1 = m_1^2\gamma_1^2$ y $a_2 = m_2^2\gamma_2^2$, la expresión de $\mathcal{E}$ nos da

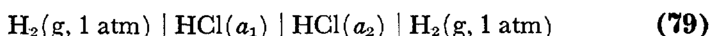
$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= -\frac{RT}{\mathfrak{F}}\ln\frac{m_1^2\gamma_1^2}{m_2^2\gamma_2^2} \\ &= \frac{2\,RT}{\mathfrak{F}}\ln\frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} \\ &= \frac{2\,RT}{\mathfrak{F}}\ln\frac{m_2}{m_1} + \frac{2\,RT}{\mathfrak{F}}\ln\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\end{aligned} \tag{78}$$

Como conocemos las molalidades, la ecuación (78) permite la evaluación de la relación de los coeficientes de actividad a una molalidad cualquiera m_2

respecto al de referencia m_1. De aquí que cuando disponemos de γ, correspondiente a m_1, se deducen a partir de estas relaciones los diversos coeficientes de actividad.

CELDAS DE CONCENTRACION CON TRANFERENCIA

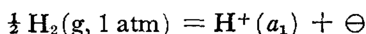
Como ejemplo típico de este grupo señalaremos



$$H_2(g, 1\ atm) \mid HCl(a_1) \mid HCl(a_2) \mid H_2(g, 1\ atm) \qquad \textbf{(79)}$$

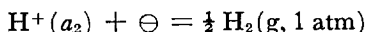
que consta de dos electrodos de hidrógeno idénticos sumergidos en dos soluciones de ácido clorhídrico de diferente concentración. En este caso, la f.e.m. total se compone de dos potenciales electródicos simples y el de unión $\mathcal{E}_j$. Además, la reacción global es la suma de los dos procesos electródicos y cualquier transferencia de material se hace a través de la unión. En un caso como éste, donde los electrólitos que constituyen dicha unión son idénticos, salvo en su concentración, es posible analizar los diversos procesos y obtener una ecuación de la celda que tenga en cuenta el potencial de unión.

Para comprender cómo es posible todo esto, supongamos que el electrodo del lado izquierdo de la ecuación (79) sea negativo, que será cierto si $a_2 > a_1$. Para un faradio de electricidad obtenido desde esta celda, la reacción en el electrodo negativo vale



$$\tfrac{1}{2}\,H_2(g, 1\ atm) = H^+(a_1) + \ominus$$

y en el positivo



$$H^+(a_2) + \ominus = \tfrac{1}{2}\,H_2(g, 1\ atm)$$

y de aquí que la suma de las reacciones de los dos electrodos es



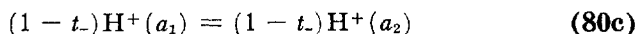
$$H^+(a_2) = H^+(a_1) \qquad \textbf{(80a)}$$

Sin embargo, cuando los electrones fluyen externamente de izquierda a derecha, completarán el circuito al pasar a *través de la celda de derecha a izquierda;* esto es, cruzan el líquido de unión de derecha a izquierda. La corriente en la celda, está compuesta, desde luego, no por electrones libres, sino de iones negativos, esto es Cl^-, que se desplazan desde la *derecha hacia la izquierda,* y positivos, o H^+, que se mueven a través de la unión de *izquierda a derecha.* Si t_- es el número de transferencia de los iones cloro, entonces por cada faradio que cruza la celda se transportarán t_- equivalentes de ion cloro desde la solución de actividad a_2 a la de actividad a_1; esto es,



$$t_-Cl^-(a_2) = t_-Cl(a_1) \qquad \textbf{(80b)}$$

De nuevo, $t_+ = 1 - t_-$ equivalentes de ion hidrógeno se transfieren de la solución de actividad a_1 a la de actividad a_2, esto es,



$$(1 - t_-)H^+(a_1) = (1 - t_-)H^+(a_2) \qquad \textbf{(80c)}$$

Por esta razón, a fin de obtener la *transferencia neta* de material debemos sumar las ecuaciones (80b) y (80c) a la (80a). Así obtenemos para el proceso total de la celda

$$H^+(a_2) + t_-Cl^-(a_2) + (1 - t_-)H^+(a_1)$$
$$= H^+(a_1) + t_-Cl^-(a_1) + (1 - t_-)H^+(a_2)$$

$$t_-H^+(a_2) + t_-Cl^-(a_2) = t_-H^+(a_1) + t_-Cl^-(a_1)$$

$$t_-HCl(a_2) = t_-HCl(a_1) \tag{81}$$

La ecuación (81) enseña que en la celda de concentración con transferencia pasan t_- equivalentes de ácido clorhídrico desde la solución de actividad a_2 a la de actividad a_1 por cada faradio de electricidad. Este resultado contrasta con el mismo proceso en una celda de concentración sin transferencia, ecuación (77b), donde por cada faradio hay una transferencia de un equivalente de electrólito.

La aplicación de la ecuación de la f.e.m. al proceso establecido por la ecuación (81) nos da

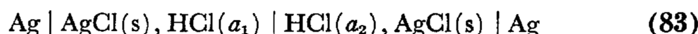
$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= -\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{a_1^{t_-}}{a_2^{t_-}} \\ &= \frac{t_-RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{a_2}{a_1} \end{aligned} \tag{82a}$$

Por inserción de los coeficientes de actividad y molalidad, obtenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{t_-RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{m_2^2\gamma_2^2}{m_1^2\gamma_1^2} \\ &= \frac{2\,t_-RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} \end{aligned} \tag{82b}$$

y de aquí que la f.e.m. de tal celda se calcule a partir del conocimiento de las molalidades, coeficientes de actividad, y *los números de transporte del ion distinto de aquél para el cual los electrodos son reversibles.*

Ecuaciones análogas a las (81), (82a) y (82b) se aplican a cualquier celda de concentración en la cual los electrodos son reversibles al *catión.* Sin embargo, cuando los electrodos son reversibles al *anión,* como en el caso de la celda


$$Ag \mid AgCl(s), HCl(a_1) \mid HCl(a_2), AgCl(s) \mid Ag \tag{83}$$

la repetición del razonamiento anterior nos enseña que la reacción de la celda es


$$t_+HCl(a_1) = t_+HC(a_2) \tag{84}$$

y la f.e.m.

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= -\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{a_2^{t_+}}{a_1^{t_+}} \\ &= \frac{t_+RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{m_1^2\gamma_1^2}{m_2^2\gamma_2^2} \\ &= \frac{2\,t_+RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{m_1\gamma_1}{m_2\gamma_2} \end{aligned} \tag{85}$$

Ahora bien, para que la reacción sea espontánea, a_1 debe ser mayor que a_2.

Como las celdas de concentración anteriores con transferencia involucran números de transporte en las ecuaciones de su f.e.m., si conocemos éstas podemos calcular aquellas otras cantidades. Las ecuaciones (82b) y (85) indican que lo que precisamos saber para este fin son las f.e.m. de las celdas y los coeficientes de actividad de los electrólitos comprendidos. Sin embargo, en la determinación precisa de los números de transferencia a partir de mediciones de la f.e.m. se tienen que hacer correcciones en la variación de dichos números por efecto de la concentración. Se han desarrollado medios de hacer tales correcciones, y entonces se obtienen concordancias excelentes con las dadas por otros procedimientos.

EL POTENCIAL DE UNION

La f.e.m. dada por la ecuación (82b) para la celda (79) es la suma de los dos potenciales electródicos y $\mathcal{E}_j$. Es de interés determinar qué parte de esta fuerza electromotriz total corresponde a los electrodos y cuál a la unión líquida. Según la ecuación (80a), la suma de las reacciones electródicas es

$$H^+(a_2) = H^+(a_1)$$

y de aquí, que la suma de los potenciales de los dos electrodos, vale

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 &= -\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{(a_{H^+})_1}{(a_{H^+})_2} \\ &= \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{(m_{H^+}\gamma_{H^+})_2}{(m_{H^+}\gamma_{H^+})_1} \end{aligned} \tag{86}$$

Si restamos la ecuación (86) de la (82b), el resultado es $\mathcal{E}_j$, es decir.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_j &= \mathcal{E} - (\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2) \\ &= \frac{2\,t_-RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{(m_{H^+}\gamma_{H^+})_2}{(m_{H^+}\gamma_{H^+})_1} \end{aligned}$$

Pero $(m_{H^+})_2 = m_2$ y $(m_{H^+})_1 = m_1$. Además, si tomamos los coeficientes de actividad de un ion igual al de actividad media del electrólito, $(\gamma_{H^+})_2 = \gamma_2$

y $(\gamma_{H^+})_1 = \gamma_1$, $\mathcal{E}_j$ se deduce que

$$\mathcal{E}_j = \frac{2\,t_-RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1}$$

$$= (2\,t_- - 1)\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} \qquad \textbf{(87a)}$$

Puesto que $(t_+ + t_-) = 1$, $(2\,t_- - 1) = (t_- - t_+)$, la ecuación (87a) puede escribirse también así:

$$\mathcal{E}_j = (t_- - t_+)\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} \qquad \textbf{(87b)}$$

Vemos, por lo tanto, que $\mathcal{E}_j$ está determinado no sólo por las actividades de las dos soluciones constituyentes de la unión, sino también por la diferencia entre los dos números de transporte del electrólito. Cuando éstos son iguales, $(t_- - t_+) = 0$ y lo es también el potencial de unión. Este hecho constituye la base de la utilización del cloruro de potasio como un puente en las mediciones de celda que comprenden unión líquida, pues en este caso los números de transferencia son muy próximos entre sí. A su vez, cuando t_- es mayor que t_+, $\mathcal{E}_j$ es positivo y se suma a $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$, mientras que si t_- es menor que t_+, $\mathcal{E}_j$ es negativo y reduce el valor del potencial de la celda.

Consideraciones análogas, cuando se aplican a las celdas de concentración con transferencia que contienen electrodos reversibles al *anión*, dan

$$\mathcal{E}_j = (2\,t_+ - 1)\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{m_1\gamma_1}{m_2\gamma_2} \qquad \textbf{(88a)}$$

ó

$$\mathcal{E}_j = (t_+ - t_-)\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{m_1\gamma_1}{m_2\gamma_2} \qquad \textbf{(88b)}$$

Aquí m_1 es la solución más concentrada. De la ecuación (88b) resulta claro que $\mathcal{E}_j = 0$ cuando $t_+ = t_-$, pero esta vez $\mathcal{E}_j$ es positiva para $t_+ > t_-$, y negativo cuando $t_+ < t_-$.

PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD Y F.E.M.

La solubilidad de saturación de cualquier sal difícil de disolver como el bromuro de plata viene dada por la ecuación



$$AgBr(s) = Ag^+ + Br^- \qquad \textbf{(89)}$$

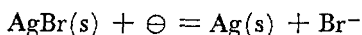
donde el producto de las actividades de los dos iones nos da el de solubilidad, K_s. Como K_s es una constante de equilibrio, debe estar relacionada con el valor de $\mathcal{E}^0$ de la celda en la cual tiene lugar la reacción anterior. De aquí, que hallando dos electrodos simples cuyas reacciones den el proceso global dado en la ecuación (89), y por combinación adecuada de sus valores $\mathcal{E}^0$, es factible calcular el producto de solubilidad.

La inspección de la ecuación (89) sugiere que el requisito de combinación en este caso lo forman los electrodos de plata y plata-bromuro de plata. En el primer electrodo, la reacción es



$$Ag(s) = Ag^+ + \ominus$$

para el electrodo plata-bromuro de plata se tiene



$$AgBr(s) + \ominus = Ag(s) + Br^-$$

y por tanto, la suma de los dos, nos da

$$AgBr(s) = Ag^+ + Br^- \qquad \textbf{(90)}$$

que es idéntica con la ecuación (89). De la tabla 12–3, se observa que para el electrodo de plata a 25°C $\mathcal{E}^0_{Ag} = -0.7991$ voltios, $\mathcal{E}^0$ del electrodo plata-bromuro de plata en un proceso de reducción $\mathcal{E}^0_{Ag-AgBr} = +0.0711$ voltios, y de aquí que según (89),

$$\begin{aligned}\mathcal{E}^0 &= \mathcal{E}^0_{Ag} + \mathcal{E}^0_{Ag-AgBr}\\ &= -0.7991 + 0.0711\\ &= -0.7280 \text{ voltios}\end{aligned}$$

Al sustituir este valor de $\mathcal{E}^0$ en la ecuación (35), obtenemos para el producto de solubilidad del bromuro de plata

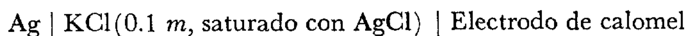
$$\mathcal{E}^0 = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln K_s$$

$$-0.7280 = 0.05916 \log_{10} K_s$$

$$K_s = 4.9 \times 10^{-13}$$

Este valor es comparable con $K_s = 7.7 \times 10^{-13}$ dado en la tabla 11–16 del capítulo 11. De igual manera se calculan los productos de solubilidad de otras sales difícilmente solubles.

Un método menos exacto para evaluar el producto de solubilidad de las sales poco solubles comprende la medición del potencial electródico simple de un electrodo reversible a uno de los iones de la sal y sumergido en una solución saturada con esta sal. Para explicar este procedimiento consideremos específicamente la determinación del producto de solubilidad del cloruro de plata. Con este fin se toma una solución de un cloruro, por ejemplo de potasio 0.1 m, y otra saturada con cloruro de plata obtenida por adición de unas gotas de nitrato de plata. Se inserta un alambre de plata dentro de esta solución y el electrodo así constituido se combina con uno de calomel de referencia para formar la celda.



Ag | KCl(0.1 m, saturado con AgCl) | Electrodo de calomel

Cuando el electrodo de referencia es calomel 0.1 N, la f.e.m. de esta celda a 25°C es 0.0494 voltios y como el calomel 0.1 N en un proceso de reducción tiene $\mathcal{E}_C = 0.3338$ voltios a 25°C, tenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}_{Ag} + \mathcal{E}_C \\ 0.0449 &= \mathcal{E}_{Ag} + 0.3338 \\ \mathcal{E}_{Ag} &= -0.2844 \text{ voltios} \end{aligned}$$

Pero $\mathcal{E}_{Ag}$ viene dada también por

$$\mathcal{E}_{Ag} = \mathcal{E}^0_{Ag} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{Ag^+}$$

y de aquí que la actividad de los iones de plata en esta solución están dados por

$$\begin{aligned} -0.2844 &= -0.7991 - 0.05916 \log_{10} a_{Ag^+} \\ \log_{10} a_{Ag^+} &= -\frac{0.5147}{0.05916} = -8.700 \\ a_{Ag^+} &= 2.00 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

Ahora bien, por actividad de los iones cloro podemos tomar el producto de la molalidad, 0.1, y el coeficiente de actividad media del cloruro de potasio a esta concentración, 0.769. Así obtenemos para K_s del cloruro de plata a 25° centígrados

$$\begin{aligned} K_s &= a_{Ag^+} a_{Cl^-} \\ &= (2.00 \times 10^{-9})(0.1 \times 0.769) \\ &= 1.54 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

El valor termodinámico de K_s en las condiciones señaladas es 1.76×10^{-10}.

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DEL pH.

Una de las aplicaciones más extensas de las mediciones de la f.e.m. es la determinación del pH de diversas soluciones. En todo el trabajo potenciométrico el procedimiento seguido es muy similar. Primero se dispone una celda en la cual uno de los electrodos sea reversible a los iones hidrógeno y se sumerge en una solución cuyo pH se busca, mientras que el otro electrodo ordinariamente es de calomel. La unión entre ambos, se hace bien por medio de un puente salino o sumergiendo el electrodo de referencia directamente en una solución. A continuación se mide la f.e.m. de la combinación, $\mathcal{E}$, con un buen potenciómetro. De este valor se resta la f.e.m. del electrodo de calomel para dar el potencial simple del electrodo reversible a los iones hidrógeno, y de este último a su vez, se calcula el pH mediante la ecuación de la f.e.m. aplicable al electrodo particular utilizado.

De los diversos electrodos más o menos adecuados para la determinación potenciométrica del pH, discutiremos dos, esto es, (a) el de hidrógeno y

(b) el de vidrio. El electrodo de hidrógeno es el estándar de todas las mediciones de pH y contra él se controlan los restantes. De acuerdo con la ecuación (44), la f.e.m. de este electrodo está dada por

$$\mathcal{E}_{H_2} = -\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln P_{H_2}^{1/2} \tag{44}$$

Como por definición el $pH = -\log_{10} a_{H^+}$, la ecuación (44) en función del pH valdrá

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{H_2} &= -\frac{2.3026\,RT}{\mathfrak{F}} \log_{10} a_{H^+} + \frac{2.3026\,RT}{\mathfrak{F}} \log_{10} P_{H_2}^{1/2} \\ &= \frac{2.3026\,RT}{\mathfrak{F}} \text{pH} + \frac{2.3026\,RT}{\mathfrak{F}} \log_{10} P_{H_2}^{1/2} \end{aligned} \tag{91}$$

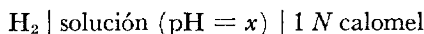
Cuando P_{H_2} es exactamente 1 atm, la ecuación (91) se reduce a

$$\mathcal{E}_{H_2} = \left(\frac{2.3026\,RT}{\mathfrak{F}}\right) \text{pH} \tag{92}$$

y de aquí que bajo estas condiciones *la f.e.m. del electrodo de hidrógeno resulta linealmente funcional del pH de la solución.*

Ya se mencionó que el electrodo de hidrógeno consta de una hoja de platino platinado sumergida en la solución problema alrededor de la cual se hace burbujear aquel gas. Para una operación satisfactoria el recubrimiento platinado debe ser fresco y se deposita desde una solución de ácido cloroplatínico, purificándose bien el gas hidrógeno que en particular debe hallarse exento de oxígeno. Si se cuidan todos los detalles, este electrodo puede dar resultados muy exactos en todo el intervalo de pH, con tal que la solución no contenga agentes oxidantes capaces de reaccionar con el hidrógeno o los metales. Sin embargo, a causa de la facilidad con que este electrodo se envenena incluso con el oxígeno del aire, y porque el dispositivo requerido en las determinaciones es complicado, su uso se ha confinado al laboratorio, casi exclusivamente.

Para ilustrar los cálculos del pH con los datos obtenidos del electrodo de hidrógeno, veamos el siguiente ejemplo. Supongamos que la f.e.m. de la celda



$$H_2 \mid \text{solución } (\text{pH} = x) \mid 1\,N \text{ calomel}$$

es $\mathcal{E} = 0.5164$ voltios a 25°C cuando la presión barométrica corregida es de 754.1 mm de Hg. Al restar de esta f.e.m. el potencial del electrodo de calomel, obtenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{H_2} &= \mathcal{E} - \mathcal{E}_C \\ &= 0.5164 - 0.2800 \\ &= 0.2364 \text{ voltios} \end{aligned}$$

Esta fuerza electromotriz se debe al pH de la solución y a la presión del gas hidrógeno. La presión barométrica a la que escapa el gas desde la solu-

ción se compone de la del hidrógeno y la del vapor de agua con la cual éste se encuentra saturado al burbujear a través de la solución; esto es

$$P_{H_2} + P_{H_2O} = P_{\text{barométrica}}$$

Para P_{H_2O} podemos tomar sin un error apreciable la presión de vapor del agua a 25°C, 23.8 mm. Entonces,

$$\begin{aligned} P_{H_2} &= P_{\text{barométrica}} - P_{H_2O} \\ &= 754.1 - 23.8 \\ &= 730.3 \text{ mm Hg} = 0.961 \text{ atm} \end{aligned}$$

Al sustituir ahora $\mathcal{E}_{H_2} = 0.2364$ y $P_{H_2} = 0.961$ atm en la ecuación (91) el valor del pH de la solución es igual a

$$0.2364 = 0.05916 \text{ pH} + \frac{0.05916}{2} \log_{10} 0.961$$

$$\text{pH} = \frac{0.2364 + 0.0005}{0.05916}$$

$$= 4.00$$

Se observará que la corrección de la presión en la f.e.m. es pequeña y que asciende en este caso a sólo 0.01 de una unidad de pH.

Fritz Haber y Z. Klemmensiewicz [4] fueron los primeros en mostrar que, cuando dos soluciones de pH diferentes se separan por una membrana de vidrio, se establece un potencial a través de la misma cuya magnitud depende de la diferencia de pH en las dos soluciones. Si el pH de uno de ellas se mantiene constante mientras varía el segundo, la f.e.m. del *electrodo de vidrio* obedece la ecuación

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_G &= \mathcal{E}_G^0 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{H^+} \\ &= \mathcal{E}_G^0 + \left(\frac{2.3026\, RT}{\mathfrak{F}}\right) \text{pH} \end{aligned} \qquad \textbf{(93)}$$

donde $\mathcal{E}_G^0$ es una constante determinada por la magnitud del pH fijo y el dispositivo de agrupamiento particular utilizado. La ecuación (93) señala que el electrodo de vidrio parece adecuado para las mediciones de pH. La figura 12–6 muestra el dispositivo de un electrodo de vidrio usado frecuentemente en la determinación del pH. *A* es el electrodo de vidrio, *B* la solución problema y *C* el electrodo de calomel usado para completar el dispositivo. El electrodo de vidrio, sumergido directamente en la solución cuyo pH se busca, consta de un bulbo construido de un vidrio especial en cuya

[4] F. Haber y Z. Klemensiewicz, *Zeit. physik, Chem.*, **67**, 385 (1909).

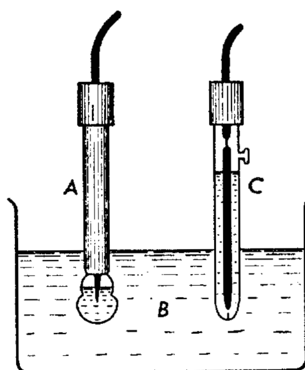
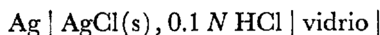


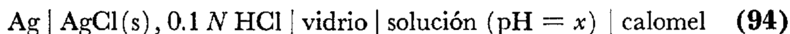
Figura 12–6. Disposición del electrodo de vidrio para el pH.

parte interior se coloca, por ejemplo, ácido clorhídrico 0.1 *N* y un electrodo de plata-cloruro de plata. La combinación



$$\text{Ag} \mid \text{AgCl(s)}, 0.1\ N\ \text{HCl} \mid \text{vidrio} \mid$$

constituye el electrodo de vidrio. Cuando se combina con calomel la celda que resulta es



$$\text{Ag} \mid \text{AgCl(s)}, 0.1\ N\ \text{HCl} \mid \text{vidrio} \mid \text{solución } (\text{pH} = x) \mid \text{calomel} \qquad \textbf{(94)}$$

de cuya f.e.m. medida se deduce el potencial electródico simple del electrodo de vidrio, y de ahí el pH. A causa de la elevada resistencia interna del electrodo de vidrio, que puede ascender a 100 millones de ohmios, los potenciómetros ordinarios no se emplean para medir la f.e.m. de la celda (94). Deben emplearse bien sea electrómetros de cuadrante o voltímetros de tubo vacío que no exigen prácticamente corriente para su operación. Con este fin se han desarrollado circuitos de tubo vacío que son sensibles a variaciones de pH menores de 0.01 unidades, y además son portátiles y soportan el mal trato.

A causa de un "potencial asimétrico" no todos los electrodos de vidrio en un dispositivo particular tienen el mismo valor de $\mathcal{E}^0_G$. Por esta razón es preferible determinar $\mathcal{E}^0_G$ para cada electrodo antes de usarlo. Esto se logra colocando una solución de pH definido en *B*, midiendo la f.e.m. de la celda, y evaluando después $\mathcal{E}^0_G$. Entonces se descarta la primera solución y se sustituye por la del problema, se repite la medición, y calcula el pH con el valor de $\mathcal{E}^0_G$ encontrado antes. De esta manera "cualquier potencial asimétrico" se incorpora al electrodo, y se eliminan errores.

Con frecuencia se usa una solución de ftalato ácido potásico 0.05 molar para la calibración del electrodo de vidrio. Esta solución tiene un pH de 4.00 en el intervalo de temperaturas de 10 a 30°C, y uno de 4.02 a 38°C.

El electrodo de vidrio constituye la mejor aproximación que se conoce al electrodo de pH universal. No se envenena con facilidad ni se afecta por

agentes oxidantes o reductores o por compuestos orgánicos. Además, puede usarse en cantidades tan pequeñas como una fracción de centímetro cúbico de solución. Su única limitación surge en las soluciones muy alcalinas donde el vidrio es atacado, y en soluciones de pH = 9 o mayores donde la presencia de diversos cationes, en especial el sodio, ocasionan serios errores. Sin embargo, hoy día existen vidrios adecuados para resistir un pH de 13 ó 14, lográndose buenos resultados.

TITULACIONES POTENCIOMETRICAS

En la figura 12–7(a) se muestra una gráfica característica de la variación del pH con el volumen de base añadido durante la titulación de un ácido como el clorhídrico con un álcali como el hidróxido de sodio. Se observará que el pH de la solución aumenta gradualmente al principio, después más rápidamente, y que en el punto de equivalencia el incremento del pH es muy pronunciado para una adición muy pequeña de la base. Pasado el punto de equivalencia la curva declina de nuevo, señalando ligeros incrementos de pH por adición de un exceso de álcali.

Todos estos cambios de pH durante la titulación pueden seguirse potenciométricamente al sumergir en la solución que se valora, un electrodo reversible a los iones hidrógeno, y acoplándolo con otro de referencia adecuado.

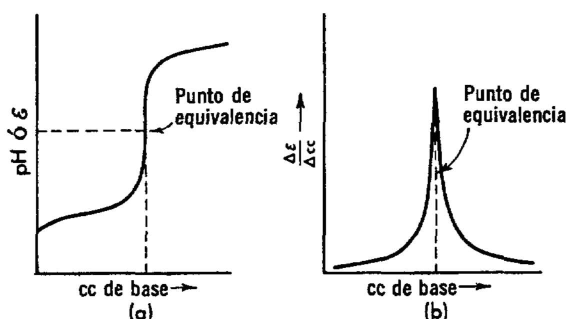


Figura 12–7. Titulación potenciométrica de un ácido con una base.

Como el potencial de este último permanece constante, la f.e.m. de tal celda varía sólo con el pH de la solución. Además, como la fuerza electromotriz de cualquier electrodo reversible a los iones hidrógeno es proporcional al pH, la f.e.m. de la celda presenta un curso paralelo a la curva mostrada en la figura 12–7(a). En consecuencia, si medimos esta f.e.m. en cada etapa de la titulación, al graficarla contra el volumen de la base, encontramos fácilmente el punto de equivalencia. Este es el principio de todas las valoraciones potenciométricas.

Un procedimiento más sensible y satisfactorio de deducir el punto final consiste, no en graficar $\mathcal{E}$ de la celda contra el volumen, sino la pendiente

de la curva, es decir, $\Delta\mathcal{E}/\Delta cc$ contra cc, como se observa en la figura 12–7(b). Como la pendiente es máxima en el punto de equivalencia, la última gráfica presenta un máximo para el volumen que corresponde al punto final de la titulación. En la práctica se coloca un volumen conocido de ácido en un vaso, se insertan los electrodos, y se adiciona la base con agitación en proporciones mayores al comenzar la operación. Se lee la f.e.m. después de cada adición y cuando aquélla comienza a presentar una tendencia de aumentar rápidamente, las cantidades nuevas que se agregan se hacen cada vez menores hasta que al acercarnos al punto final añadimos solamente 0.1 cc o una cantidad menor en cada adición. Por este procedimiento es posible obtener un máximo agudo y de aquí se toma el volumen de base equivalente al de ácido dentro de límites muy estrechos.

Las titulaciones potenciométricas poseen cierto número de ventajas sobre los métodos ordinarios que comprenden indicadores, puesto que éstos no pueden emplearse cuando las soluciones tienen colocación intensa propia, además los indicadores a utilizar en las titulaciones de ácido-base se eligen de manera que su pH cambie de color muy aproximadamente en el punto equivalente de la solución. De aquí que se precisa alguna información *a priori* concerniente a la fortaleza relativa del ácido y base involucrados. Esto no ocurre en las titulaciones potenciométricas, puesto que dan siempre correctamente el punto de equivalencia, tanto cuando éste queda exactamente en el punto neutro o del lado ácido o básico.

Aún tiene otra ventaja este procedimiento cuando se trata de titular ácidos polibásicos o de mezclas de ácido fuerte y débil con un álcali. Usando indicadores es casi imposible o muy difícil valorar un ácido polibásico en grados que corresponden a los diferentes estados de neutralización, e igual sucede con las mezclas de ácidos fuertes y débiles a menos que se encuentre un indicador que cambie su coloración cuando se neutraliza el ácido fuerte y otro que cambie con el ácido débil. Sin embargo, cuando las constantes de ionización de las diferentes etapas de un ácido polibásico o de los distintos ácidos de una mezcla difieren en un factor no menor de 1,000, la titulación potenciométrica proporciona directamente los diversos grados de neutralización como se observa en la figura 12–8, donde se encuentra la gráfica de la valoración potenciométrica del ácido fosfórico con hidróxido de sodio. El punto *A* indica la neutralización del primer hidrógeno ionizable, y *B* el del segundo. El tercero no se obtiene por este procedimiento, puesto que la solución es demasiado alcalina para que el hidróxido de sodio pueda producir un cambio significativo de pH. Para obviar esta dificultad se agrega cloruro de calcio en un punto tal como el *C,* el cual reacciona con el fosfato disódico presente para precipitar el fosfato de calcio y producir una cantidad de ácidro clorhídrico exactamente igual a la del ácido contenido en el fosfato disódico. A causa de la aparición de un ácido fuerte, el pH de la solución desciende de *C* a *D,* y así hace posible cualquier titulación posterior

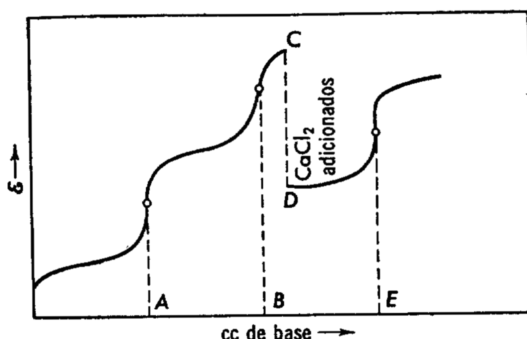


Figura 12-8. Pasos de la valoración potenciométrica del H_3PO_4 con el NaOH.

desde *D* hasta el tercer punto de inflexión *E*, que corresponde a la neutralización total.

Mediante este procedimiento es posible analizar mezclas, como por ejemplo ácido fosfórico, fosfato sódico diácido, y fosfato disódico, que análogamente a otras combinaciones se titulan por pasos. Pero esta neutralización por pasos no se obtiene con ácido sulfúrico. En este caso, la neutralización parcial del primer hidrógeno conduce a una ionización apreciable del segundo, y ambos se valoran como si el ácido sulfúrico fuera monobásico.

Las titulaciones de oxidación-reducción se llevan a cabo de manera similar a las de neutralización de ácido-base, para lo cual basta con sustituir el electrodo reversible a los iones hidrógeno con un metal inerte, tal como un alambre de platino que actúa como un electrodo de oxidación-reducción con una f.e.m. condicionada por la relación de actividad de la sustancia que se oxida o reduce. La variación de la f.e.m. de la celda con el volumen de reactivo agregado sigue esencialmente una curva similar a la de la figura 12-7(a). La f.e.m. tiene un cambio marcado en el punto de equivalencia. De esta manera se valoran algunos agentes reductores con oxidantes, o viceversa, sin depender del cambio de color de los indicadores de oxidación-reducción. Además, en ciertos casos se estiman diversas sustancias en la misma solución, por una sola titulación.

Igual tipo de comportamiento se observa en muchas reacciones de precipitación, cuando se usa un electrodo reversible a uno de los iones del problema. Así, en la titulación del nitrato de plata con cloruro sódico, un electrodo de plata presentará al precipitarse ésta en su totalidad, un cambio marcado de f.e.m. De manera análoga un electrodo de plata indicará la precipitación de todo el cloruro cuando este último se determina con nitrato de plata. La facultad y rapidez del método potenciométrico se demuestra en particular con la determinación de haluros mixtos. El análisis de las soluciones constituidas de cloruros, bromuros y yoduros por los métodos ordinarios es largo, complicado y tedioso, mientras que potenciométricamente

bajo adecuadas condiciones se analizan tales mezclas en una sola titulación con nitrato de plata en presencia de un electrodo de este metal. Las tres "inflexiones" obtenidas dan: primero, la precipitación del yoduro de plata que es el menos soluble, después la del bromuro y finalmente la del cloruro que es el más soluble. A partir de los volúmenes de nitrato de plata requeridos para producir estas inflexiones se calcula fácilmente la cantidad de cada haluro presente en la mezcla.

ELECTROLISIS Y POLARIZACION

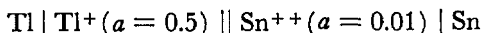
Cuando se emplea una celda electroquímica para convertir la energía química en eléctrica, se obtendrá esta última clase de energía como consecuencia de la disminución de la energía libre asociada a la reacción espontánea dentro de la celda. Bajo condiciones reversibles el trabajo eléctrico es igual al decremento de energía libre. Sin embargo, si la celda opera irreversiblemente, la energía eléctrica disponible para realizar trabajo es menor que la disminución de energía libre y la diferencia se disipa en forma de calor.

Se deduce forzosamente que las reacciones que van acompañadas de un aumento de energía libre no pueden utilizarse para hacer trabajo. Para hacer posibles tales reacciones debe proporcionarse energía a fin de elevar el contenido de energía libre de los productos sobre el de los reactivos. Electroquímicamente esta adición de energía va acompañada por el paso de electricidad bajo un potencial aplicado a la celda en la cual se verifica la reacción particular. Por medio de la *electrólisis* tienen lugar cambios químicos en los electrodos, y hay una acción química a expensas de la energía eléctrica.

De consideraciones termodinámicas podemos anticipar que la energía eléctrica mínima requerida para realizar una reacción no espontánea deberá ser igual al incremento de energía libre que acompaña al cambio; y este ΔF es igual a su vez, pero de signo contrario, a la variación de energía libre que acompaña el proceso espontáneo inverso. Esto será cierto cuando la electrólisis se efectúa reversiblemente, es decir, cuando los electrodos son totalmente reversibles y cuando sólo pasa a través de la celda una corriente muy pequeña. Cuando no se satisfacen estas condiciones, la energía requerida será la mínima teórica más la necesaria para sobrepasar la irreversibilidad. Esto significa que en presencia de cualquier irreversibilidad el potencial aplicado para la electrólisis tiene que ser mayor que la f.e.m. reversible de la celda. Una celda tal, que exija un sobre voltaje respecto al teórico, se encuentra *polarizada*. El exceso de potencial se llama *voltaje de polarización,* mientras que el fenómeno en general se conoce con el nombre de polarización.

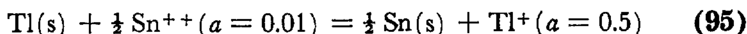
POTENCIAL APLICADO Y ELECTROLISIS

Para comprender qué sucede cuando se aplica un potencial externo a una celda, consideremos la celda



$$\text{Tl} \mid \text{Tl}^{+}(a = 0.5) \parallel \text{Sn}^{++}(a = 0.01) \mid \text{Sn}$$

para la cual, la reacción espontánea es



$$\text{Tl(s)} + \tfrac{1}{2}\,\text{Sn}^{++}(a = 0.01) = \tfrac{1}{2}\,\text{Sn(s)} + \text{Tl}^{+}(a = 0.5) \qquad \textbf{(95)}$$

con un potencial de 0.155 voltios a 25°C. Para invertir esta reacción se aplica un potencial externo a la celda de magnitud suficiente para sobrepasar la f.e.m. de la celda misma. Con este fin debemos conectar a ésta una fuerza electromotriz tal que los electrones entren por el electrodo de talio y salgan por el de estaño; esto es, el polo negativo de la fuente externa debe conectarse al negativo de la celda y el positivo al de este signo. Entonces los electrones fluyen externamente desde el talio al estaño si el potencial aplicado es menor que 0.155 voltios. En este valor hay un balance de fuerzas electromotrices y no hay flujo de corriente en ninguna dirección. Finalmente, cuando el potencial aplicado excede al de la celda, los electrones de la batería externa entran en el electrodo de talio y salen por el de estaño. Como ahora la dirección de la corriente que fluye es opuesta a la de acción espontánea de la celda, la reacción en los electrodos se invierte también, y obtenemos así un proceso opuesto al establecido en la ecuación (95).

De esta descripción resulta evidente que no toda la f.e.m. aplicada es efectiva en la corriente de paso por la celda. Parte de ella, en este caso 0.155 voltios a 25°C, se emplea para sobrepasar la fuerza electromotriz de la celda en sí. En general, si designamos por $\mathcal{E}$ al potencial aplicado y por $\mathcal{E}_b$ al potencial ejercido por la celda misma, el voltaje operativo en el paso de corriente es $\mathcal{E} - \mathcal{E}_b$. Con este voltaje neto, la corriente I que resulta en una celda cuya resistencia interna es R, se deduce de la ley de Ohm que vale

$$I = \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_b}{R} \qquad \textbf{(96)}$$

donde a $\mathcal{E}_b$ se le conoce como la *fuerza contraelectromotriz* de la celda en cuestión. En condiciones de reversibilidad no es otra cosa que la f.e.m. de la celda. Sin embargo, cuando hay polarización, $\mathcal{E}_b$ es mayor que la f.e.m. reversible y se necesita un potencial mayor para proporcionar una corriente dada.

Ordinariamente las celdas utilizadas en la electrólisis no son del tipo descrito antes. Más bien involucran un *electrólito* simple en el cual se sumergen un par de electrodos. Por ejemplo, en la electrólisis del agua la celda consta de un par de electrodos de platino sumergidos en una solución de

ácido o base. Una celda así no tiene inicialmente fuerza contraelectromotriz. Cabe suponer que en una celda así toda la f.e.m. aplicada producirá un paso de electricidad sin que se precise sobrepasar la fuerza contraelectromotriz, pero experimentalmente se encuentra que esto no es cierto, necesitándose un potencial de 1.7 voltios aproxidamadente antes que comience a desprenderse oxígeno e hidrógeno en forma continua. Con un potencial menor que aquel valor se observa que la corriente inicial decae rápidamente hasta alcanzar un valor casi nulo y ahí permanece. La razón de este comportamiento es que, debido a la corriente inicial se desprenden ligeras cantidades de oxígeno e hidrógeno en los electrodos respectivos que se adhieren a ellos y generan fuerzas contraelectromotrices que se oponen al potencial aplicado. Con potenciales menores que 1.7 voltios las cantidades de los dos gases formados en los electrodos son suficientes para hacer la fuerza contraelectromotriz igual al potencial aplicado, y de aquí que la corriente inicial se reduce pronto a cero. Pero, una vez que el potencial que se aplica sobrepasa 1.7 voltios, se produce suficiente hidrógeno y oxígeno para permitir que estos gases escapen de los electrodos venciendo la presión atmosférica de confinamiento, y es posible una *electrólisis continua*. Al incrementar el voltaje por encima de 1.7 voltios se obtienen cada vez mayores intensidades de corriente.

El hecho significativo de la descripción anterior es que *los productos de la electrólisis convierten incluso a los electrodos inertes en activos que crean una fuerza contraelectromotriz.* Esto es cierto no sólo con los gases sino con otras sustancias también. Así, tan pronto como se deposita cinc en una pieza de platino, este último se transforma en un electrodo activo. En consecuencia, aun cuando no exista inicialmente una fuerza contraelectromotriz presente, se genera una como consecuencia de la electrólisis inicial de la celda que comprende la formación de productos.

POTENCIALES DE DESCOMPOSICION

Como incluso los electrodos inertes se convierten en activos originando una f.e.m., se hace necesario determinar el voltaje mínimo requerido para producir una electrólisis continua de un electrólito. Este voltaje mínimo, llamado *potencial de descomposición* se determina mediante el esquema ilustrado en la figura 12–9. En este diagrama, A es la celda electrolítica que contiene el electrólito objeto de estudio, los dos electrodos E y E', y el agitador S. Conectados a estos electrodos por una resistencia variable, C, se encuentra una fuente externa de f.e.m., B, y un miliamperímetro, M, para la medición del paso de corriente por el circuito. Mediante la resistencia variable C, es posible regular el voltaje aplicado a la celda y éste se mide con un voltímetro V insertado entre los dos electrodos. Mediante un voltímetro de gran resistencia, toda la corriente que señala el miliamperímetro

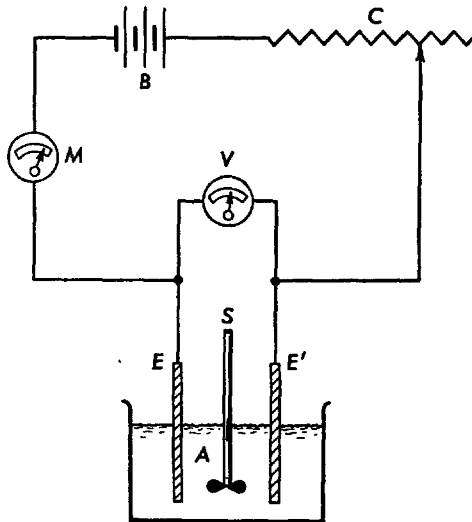


Figura 12–9. Determinación de los potenciales de descomposición.

se considera que pasa por la celda. De otra manera la lectura de este último aparato debe corregirse tomando en cuenta la corriente que circula por el mismo. Esta última corriente está dada por la lectura del voltímetro dividida por la resistencia interna del instrumento.

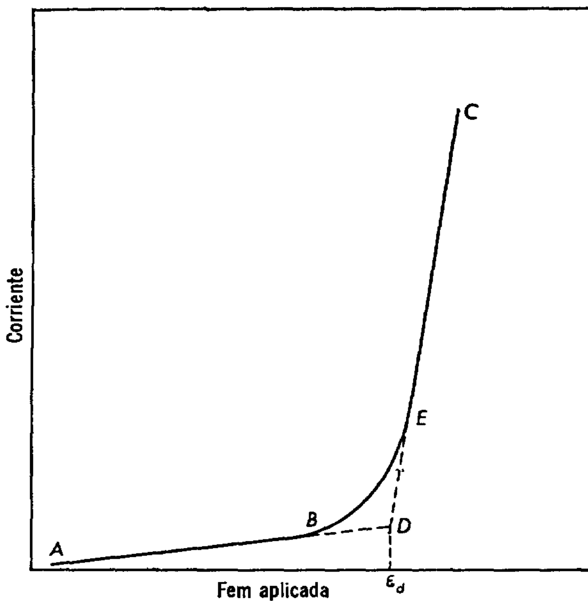


Figura 12–10. Potenciales de descomposición a partir de las gráficas de I contra $\mathcal{E}$.

Para medir el voltaje de descomposición se toma una serie de lecturas de intensidad contra voltaje por encima y debajo del potencial de descomposición. Al comienzo se coloca una resistencia suficientemente elevada en *C* para proporcionar sólo un potencial pequeño. Después de leer el miliamperímetro y el voltímetro, se disminuye la resistencia en *C* y se efectúan nuevas lecturas. Este procedimiento continúa hasta que pasa una apreciable cantidad de corriente por el circuito y la electrólisis procede libremente. Si graficamos las lecturas de corriente contra las de voltaje correspondientes, obtenemos la figura 12–10. A lo largo de la rama *AB*, que se encuentra debajo del voltaje de descomposición, la corriente que circula es muy pequeña. Pasado *B*, sin embargo, la curva asciende rápidamente y pronto se observa la electrólisis en forma continua. Como la curva *AB* queda debajo del voltaje de descomposición mientras que *EC* se encuentra encima del mismo, el voltaje de descomposición deberá encontrarse en la intersección de las dos curvas. Para hallar este punto es práctica usual prolongar las líneas *AB* y *CE* hasta su intersección *D*, y el voltaje en esta intersección $\mathcal{E}_d$, se toma como el de descomposición.

TABLA 12–6. Potenciales de descomposición en soluciones 1 *N* (Electrodos de Pt)

Electrólito	Potencial de descomposición $\mathcal{E}_d$ (voltios)	Productos de la electrólisis	Potencial de descomposición reversible $\mathcal{E}_r$	$\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_r$
HNO_3	−1.69	$H_2 + O_2$	−1.23	−0.46
$CH_2ClCOOH$	−1.72	$H_2 + O_2$	−1.23	−0.49
H_2SO_4	−1.67	$H_2 + O_2$	−1.23	−0.44
H_3PO_4	−1.70	$H_2 + O_2$	−1.23	−0.47
NaOH	−1.69	$H_2 + O_2$	−1.23	−0.46
KOH	−1.67	$H_2 + O_2$	−1.23	−0.44
NH_4OH	−1.74	$H_2 + O_2$	−1.23	−0.51
HCl	−1.31	$H_2 + Cl_2$	−1.37	+0.06
HBr	−0.94	$H_2 + Br_2$	−1.08	+0.14
HI	−0.52	$H_2 + I_2$	−0.55	+0.03
$CoCl_2$	−1.78	$Co + Cl_2$	−1.69	−0.09
$NiCl_2$	−1.85	$Ni + Cl_2$	−1.64	−0.21
$ZnBr_2$	−1.80	$Zn + Br_2$	−1.87	+0.07
$Cd(NO_3)_2$	−1.98	$Cd + O_2$	−1.25	−0.73
$CoSO_4$	−1.92	$Co + O_2$	−1.14	−0.78
$CuSO_4$	−1.49	$Cu + O_2$	−0.51	−0.98
$Pb(NO_3)_2$	−1.52	$Pb + O_2$	−0.96	−0.56
$NiSO_4$	−2.09	$Ni + O_2$	−1.10	−0.99
$AgNO_3$	−0.70	$Ag + O_2$	−0.04	−0.66
$ZnSO_4$	−2.55	$Zn + O_2$	−1.60	−0.95

La aparición de corriente debajo del potencial de descomposición surge del hecho de que los productos de electrólisis depositados sobre los electrodos tienden a difundirse lentamente en la solución. Para compensar esta pérdida debe pasar una pequeña corriente por la celda a fin de regenerar el material perdido. Como la difusión es continua, la corriente debe ser proporcionada también continuamente, y esto explica la pequeña cantidad de corriente estacionaria observada debajo del potencial de descomposición.

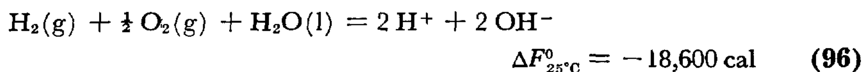
En la columna 2 de la tabla 12–6 se dan los potenciales de descomposición obtenidos con electrodos de platino en soluciones 1 *N* de diversos electrólitos a la temperatura ambiente. En cada caso se dan los productos de electrólisis, así como los potenciales de descomposición reversibles para los distintos electrólitos. La forma de obtenerlos y el significado de los resultados observados se explicarán ahora.

CALCULO DE LOS POTENCIALES REVERSIBLES DE DESCOMPOSICION

El potencial reversible de descomposición de un electrólito es la suma de las f.e.m. reversibles establecidas en los electrodos por los productos de la electrólisis. En consecuencia, tan pronto como se conocen los productos de la electrólisis, la concentración del electrólito, y la dirección de las reacciones electródicas, es decir, de oxidación o reducción, se puede calcular el potencial de descomposición por los procedimientos descritos anteriormente.

La dirección de una reacción electródica en una celda electrolítica se determina fácilmente por la polaridad de los electrodos. En una celda electrolítica cualquiera, los electrones entran por el electrodo conectado al lado *negativo* de la fuente externa de f.e.m. En este electrodo denominado *cátodo,* la reacción será siempre de *reducción.* Por otra parte, los electrones abandonan la celda por el electrodo conectado al lado positivo de la batería externa y de aquí que este electrodo conocido como *ánodo* efectúe siempre reacciones de *oxidación.*

A fin de calcular los potenciales reversibles de descomposición en los electrólitos donde se desprende oxígeno se precisa conocer el valor de $\mathcal{E}^0$ del electrodo oxígeno-ión oxhidrilo. Como el de oxígeno es muy irreversible, esta cantidad no se obtiene directàmente de las mediciones de f.e.m., sino que debe calcularse desde los datos de energía libre de otras fuentes. Con este fin tenemos el cambio de energía libre de la reacción



$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) + H_2O(l) = 2\,H^+ + 2\,OH^- \qquad \Delta F^0_{25^\circ C} = -18{,}600 \text{ cal} \qquad \textbf{(96)}$$

Como se requieren dos faradios para realizar la reacción, el valor de $\mathcal{E}^0$ que

corresponde a ΔF^0 en este proceso es,

$$\begin{aligned} \Delta F^0 &= -n\mathcal{F}\mathcal{E}^0 \\ -18{,}600 \times 4.184 &= -2 \times 96{,}500\,\mathcal{E}^0 \\ \mathcal{E}^0 &= 0.403 \text{ voltios} \end{aligned}$$

Sin embargo, para la reacción $H_2(g) = 2\,H^+$, $\mathcal{E}^0 = 0$ que al restarla de la ecuación (96), nos da el potencial electródico tipo para la solución del oxígeno y la formación de los iones oxhidrilo, es decir,



$$\tfrac{1}{2}\,O_2(g) + H_2O(l) + 2\,\ominus = 2\,OH^- \qquad \mathcal{E}^0_{25^\circ C} = 0.403 \text{ voltios} \qquad \textbf{(97)}$$

Para el proceso inverso, es decir, la deposición del oxígeno a 1 atm de presión desde una solución que contiene iones oxhidrilo con una actividad unidad, el potencial tipo del electrodo oxígeno se deduce que es

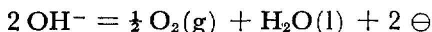


$$2\,OH^- = \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + H_2O(l) + 2\,\ominus \qquad \mathcal{E}^0_{25^\circ C} = -0.403 \text{ voltios} \qquad \textbf{(98)}$$

Con el valor de $\mathcal{E}^0$ del electrodo de oxígeno así obtenido, se calculan los potenciales reversibles de descomposición de los electrólitos que comprenden cualquier desprendimiento de oxígeno. Como un ejemplo inicial consideremos la electrólisis del nitrato de plata 1 N, que nos da plata en el cátodo y oxígeno en el ánodo. Para la reducción del electrodo de plata así formado en el cátodo, tenemos la reacción $Ag^+(N = 1) + \ominus = Ag(s)$. De aquí que la f.e.m. correspondiente es

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{Ag} &= \mathcal{E}^0_{Ag} - \frac{0.059}{1}\log_{10}\frac{1}{C_{Ag^+}f_{Ag^+}} \\ &= 0.799 + 0.059\log_{10}(1 \times 0.396) \\ &= 0.78 \text{ voltios} \end{aligned}$$

En el ánodo para el proceso de oxidación en el electrodo de oxígeno tenemos



$$2\,OH^- = \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + H_2O(l) + 2\,\ominus$$

donde, como esta solución es esencialmente neutra, la concentración de los iones oxhidrilo puede tomarse igual a 10^{-7} iones gramo por litro. Entonces, el potencial del electrodo de oxígeno es

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{O_2} &= \mathcal{E}^0_{O_2} - \frac{0.059}{2}\log_{10}\frac{1}{a^2_{OH^-}} \\ &= -0.403 + 0.059\log_{10}(10^{-7}) \\ &= -0.82 \text{ voltios} \end{aligned}$$

Por suma de los dos, el voltaje reversible de descomposición del nitrato de plata se deduce que es

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}_{Ag} + \mathcal{E}_{O_2} \\ &= 0.78 - 0.82 \\ &= -0.04 \text{ voltios} \end{aligned}$$

Este simple ejemplo muestra que los potenciales de descomposición dependen de la concentración del electrólito. Sin embargo, esto no es válido cuando el agua está electrolizada para dar hidrógeno y oxígeno. En este último caso la reacción total de la celda está dada por la inversa de la ecuación (96), para la cual la f.e.m. se deduce que es

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}^0 - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{1}{a_{H^+}^2 a_{OH^-}^2} \\ &= -0.403 + \frac{0.059}{1} \log_{10} (a_{H^+} a_{OH^-}) \end{aligned}$$

Pero, *en una solución acuosa cualquiera* el producto $a_{H^+}a_{OH^-}$ es una constante igual a 1×10^{-14} a 25°C. De aquí,

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= -0.403 + 0.059 \log_{10} (1 \times 10^{-14}) \\ &= -0.403 - 0.826 \\ &= -1.23 \text{ voltios} \end{aligned}$$

y éste deberá ser el potencial reversible de descomposición de una celda cualquiera en la cual el proceso esencial es la electrólisis del agua. Además, este potencial resulta independiente de la concentración del electrólito o su naturaleza. Esta deducción da cuenta del hecho de que los potenciales reversibles de descomposición en la tabla 12–6 de todos los ácidos y bases que dan oxígeno e hidrógeno son iguales.

SIGNIFICADO DE LOS POTENCIALES DE DESCOMPOSICION OBSERVADOS

Con esta explicación del cálculo de los potenciales reversibles de descomposición, estamos en condiciones de considerar el significado de los resultados experimentales dados en la tabla 12–6. Primero, una comparación de los potenciales dados en las columnas 2 y 4 de la tabla para los electrólitos revelan que los potenciales de descomposición no son muy diferentes de aquéllos calculados teóricamente. De lo cual se concluye que los iones en estas sustancias, es decir, el hidrógeno, los metales, y los halógenos, se depositan sobre los electrodos de platino bajo condiciones que se aproximan más o menos a la reversibilidad. Más aún, como los metales y el hidrógeno se depositan reversiblemente sobre el platino, esta discrepancia indica que la reversibilidad observada tiene lugar principalmente en el desprendimiento de oxígeno en las superficies de platino. En otras palabras, los electrodos de oxígeno, aun en las superficies de platino, se encuentran polarizados apreciablemente. En el caso de los ácidos y bases el grado de polarización, que por el momento pueden estar adscritos al oxígeno, asciende a unos 0.45 voltios. Sin embargo, en la deposición de oxígeno de sus soluciones salinas la polarización es mayor y alcanza a un voltio.

Otro punto interesante de la tabla 12-6 es que los ácidos y bases que dan oxígeno e hidrógeno tienen los mismos potenciales de descomposición, es decir, aproximadamente -1.7 voltios. Además, mientras que el potencial de descomposición del ácido clorhídrico 1 N es -1.31 voltios, ese valor aumenta con la dilución del ácido, alcanzando eventualmente el valor de -1.7 voltios. De todo esto se concluye, que aunque en las soluciones más concentradas los productos de la electrólisis son hidrógeno y cloro, en las soluciones diluidas son hidrógeno y oxígeno. Entre estos casos extremos se desprenden tanto el cloro como el oxígeno en el ánodo en proporciones variables, dando este electrodo un potencial intermedio entre el del oxígeno y el del cloro.

TIPOS DE POLARIZACION

Las medidas de los potenciales de descomposición no son adecuadas para los estudios de polarización. Primero, tales datos dan información de la suma de los voltajes de polarización en los dos electrodos más bien que el de uno en particular. De nuevo también, los resultados se aplican sólo en condiciones que se obtienen cuando existe una electrólisis continua, y no nos dicen nada sobre lo que ocurre con densidades mayores de corriente. En consecuencia, a fin de conocer el grado de polarización de cada electrodo en particular a diversas densidades de corriente, se necesitan métodos más adecuados.

Pero, antes de pasar a ellos es necesario señalar que cualquier polarización observada es de dos tipos, es decir, (a) de *concentración* y (b) de *sobrevoltaje*. La primera surge del hecho que, con los cambios de concentración del electrólito alrededor de los electrodos durante la electrólisis, pueden formarse celdas que desarrollen una f.e.m. opuesta a la aplicada. Por otra parte, el *sobrevoltaje* es un potencial de polarización cuya fuente queda en algún proceso en el electrodo que tiene lugar irreversiblemente, y es un fenómeno íntimamente asociado con la naturaleza del electrodo y con los procesos que tienen lugar en su superficie. Bajo estas condiciones ordinarias la polarización total observada será la suma de ambos efectos. Pero como el sobrevoltaje es de un interés electroquímico particular, es importante minimizar o eliminar la polarización de concentración para lograrlo. A menos que los cambios de concentración en los electrodos lleguen a ser muy grandes, las polarizaciones desarrolladas en ellos son en el mejor de los casos pequeñas y no es posible atribuirles los grandes potenciales de polarización observados en muchas celdas. Además, algunas fuerzas que operan en solución, tales como la conducción electrolítica por la corriente y la difusión térmica, tienden a igualar las diferencias de concentración. Como un incremento en la temperatura favorece la conducción electrolítica y la difusión, esta igualación se promueve por ascenso de temperatura. Sin embargo, un método

aún mucho más efectivo de eliminar la polarización de concentración es por una agitación eficiente del electrólito. En las celdas electrolíticas donde el electrólito se agita bien se elimina prácticamente la polarización por concentración, y de aquí que cualquier voltaje de polarización observado bajo estas condiciones debe ser esencialmente un sobrevoltaje debido a la irreversibilidad en el proceso electródico.

MEDICION DEL SOBREVOLTAJE

Las mediciones directas del sobrevoltaje que acompañan a la deposición de los productos electrolíticos en los diversos electrodos se hacen observando los potenciales electródicos cuando pasa la corriente, y bajo condiciones en que no existe polarización de concentración, es decir, en soluciones agitadas. El dispositivo usual con este propósito se muestra en la figura 12–11. La celda electrolítica *A*, que contiene electrodos de área transversal conocida, el elec-

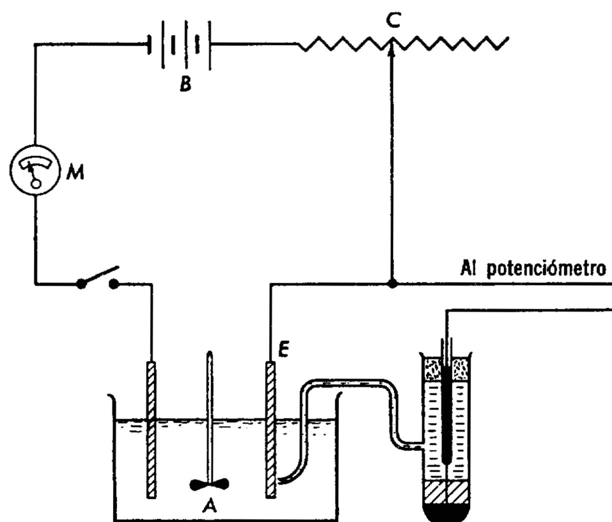


Figura 12–11. Determinación del sobrevoltaje.

trólito y agitador, está conectada en serie con una batería externa *B* por medio de una resistencia variable *C* un amperímetro *M*, y un interruptor. Cualquier intensidad de corriente deseada puede así ser enviada a través de circuito de electrólisis variando la resistencia en *C*. Para obtener ahora el potencial del electrodo *E*, por ejemplo, se usa éste como mitad de una nueva celda, la otra mitad de la cual es un electrodo de referencia adecuado, tal como uno de calomel, y ambos se conectan a un potenciómetro. Con el fin de eliminar la introducción de una caída de potencial apreciable, *IR*, por la solución en las mediciones de potencial de *E* contra el electrodo

de referencia, el brazo de este último va estirado en una extremidad fina y colocado junto al electrodo.

Para hacer una medición se hace mover el agitador, se cierra el circuito y se ajusta la corriente a través del circuito de electrólisis, como lo indica *M*, para cualquier valor que se desea por medio de la resistencia variable *C*. Cuando la corriente ha llegado a un estado estacionario se mide la f.e.m. de *E* contra un electrodo de referencia por medio de un potenciómetro, así como la intensidad por medio de *M*. Esta última se reajusta entonces a otro valor, repitiéndose la operación total. De esta manera se obtiene una serie de lecturas de las f.e.m. para diversos valores de la corriente que pasa a través de la celda. Al dividir la intensidad de corriente en cada punto por el área del electrodo, se deduce la densidad de corriente, mientras que la f.e.m. de *E* en cada etapa se obtiene al restar desde la f.e.m. el potencial del electrodo de referencia. Finalmente para deducir el valor del sobrevoltaje debemos restar de los potenciales electródicos observados el potencial reversible de *E*. Estas f.e.m. reversibles se pueden calcular o medir, tomando el potencial de *E* contra un electrodo de referencia cuando no hay flujo de corriente por la celda. En este último caso debe usarse un electrodo para el cual es reversible la reacción particular.

EL SOBREVOLTAJE EN LA DEPOSICION CATODICA DE LOS METALES

Los estudios de sobrevoltaje sobre la deposición catódica de metales indican que esta deposición se logra con sobrevoltajes relativamente pequeños. De acuerdo con los requisitos teóricos, los metales no comienzan a depositarse en el cátodo hasta que se excede el potencial del metal dado en la solución particular. De aquí en adelante el potencial del metal se eleva lentamente con la densidad de corriente, lo que señala que existe cierta polarización, pero el sobrevoltaje escasamente excede unas décimas de voltio con las densidades de corriente más elevadas. Los metales como el cinc, cobre y cadmio presentan un sobrevoltaje particularmente bajo, mientras que los del grupo del hierro, es decir, el hierro, cobalto y níquel muestra sobrevoltajes más elevados. La causa del sobrevoltaje no aparece clara: Se han propuesto diversas teorías, pero en la actualidad disponemos de poca información para hacer una elección entre ellas.

El sobrevoltaje de un metal particular no es el mismo para todas sus soluciones salinas pero varía ligeramente con la naturaleza del co-ion. También queda afectado por la presencia de ácidos, coloides y otros agregados. Finalmente el sobrevoltaje de los metales aumenta cuando éstos se depositan a partir de soluciones en las cuales el metal particular existe en forma compleja, como en el caso de la plata en soluciones de cianuro.

SOBREVOLTAJE DEL HIDROGENO

Es de una importancia especial en los casos de su deposición sobre diversas superficies catódicas. Sobre el *platino platinado y con una densidad de corriente cero, el sobrevoltaje del hidrógeno es cero,* puesto que bajo estas condiciones el electrodo de este elemento es reversible. Pero, cuando se aumenta la densidad de corriente el sobrevoltaje aumenta también; sin embargo, nunca es grande. En efecto, para una densidad de corriente de 1.5 amperios por centímetro cuadrado sólo vale 0.05 voltios a 25°C. Por otro lado, sobre otras superficies catódicas el sobrevoltaje es mucho mayor como puede verse en la figura 12–12. Estos datos obtenidos en el ácido sulfúrico 2 *N*, indican que el sobrevoltaje de hidrógeno es bajo solamente con platino platinado, pues con superficies lisas de aquel metal es bajo con pequeñas densidades de corriente, pero se incrementa gradualmente hasta alcanzar un valor límite con densidades de corriente elevadas. Así sucede también con los cátodos de oro, grafito, teluro, y paladio. Sin embargo, sobre las superficies de plata, mercurio, bismuto, cadmio, estaño, hierro, cinc, níquel y plomo, el sobrevoltaje del hidrógeno es muy grande con densidades de corriente cero. Estos electrodos por esa razón, no funcionan reversiblemente bajo ninguna condición, y no es posible depositar hidrógeno

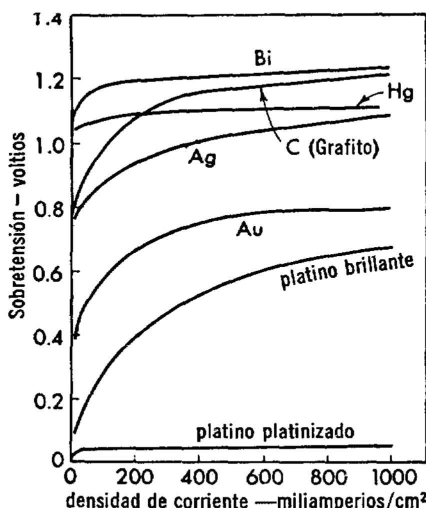


Figura 12–12. Sobrevoltaje del hidrógeno en diversos metales (H_2SO_4 2 *N* a 25°C).

en ellos en las proximidades de los potenciales reversibles. Otra característica de estos metales cuando existe un sobrevoltaje de hidrógeno muy elevado, es que con densidades de corriente bajas presentan un rápido incremento en sobretensión hasta alcanzar valores que permanecen esencialmente constantes a densidades más elevadas.

La variación del sobrevoltaje de hidrógeno con la densidad de corriente a temperatura constante se representa con frecuencia por medio de la ecuación

$$\mathcal{E}_o = a + b \log_{10} I \tag{99}$$

donde $\mathcal{E}_o$ es el sobrevoltaje, I la densidad de corriente, y a y b son constantes. De acuerdo con esta ecuación, la gráfica de $\mathcal{E}_o$ contra el logaritmo decimal de I debe ser lineal. Esta relación se cumple muchas veces, en un intervalo relativamente amplio de densidades de corriente. Además, muchos metales dan aproximadamente una pendiente, b, que corresponde muy aproximadamente al valor de $(2 \times 2.303\, RT)/\mathcal{F}$. Un estudio del efecto de la temperatura en el sobrevoltaje muestra que la pendiente de las curvas de $\mathcal{E}_o - \log_{10} I$ se incrementa linealmente con la temperatura absoluta de acuerdo con la relación

$$\mathcal{E}_0 = a + \frac{(2 \times 2.303\, RT)}{\mathcal{F}} \log_{10} I \tag{100}$$

El incremento de temperatura produce un decrecimiento en el sobrevoltaje del hidrógeno, aunque como hemos visto, la pendiente de la curva de sobretensión-densidad de corriente es más pronunciada a temperaturas más elevadas. Las mediciones del sobrevoltaje a diversas presiones, por encima y debajo de la presión atmosférica, indican que aquél varía poco con las presiones elevadas pero cuando éstas son bajas, el sobrevoltaje se eleva agudamente en los cátodos de cobre, níquel y mercurio. La sobretensión se ve influida también por la presencia de impurezas en las materiales catódicos.

Los datos disponibles enseñan que la composición y el pH de la solución ejercen poco efecto en el sobrevoltaje del hidrógeno. Por otra parte, la naturaleza de la superficie catódica es de gran importancia. En superficies brillantes y pulidas la sobretensión es invariablemente mayor que en las bastas, con hoyuelos o grabadas. Esta diferencia se ilustra bien con la sobretensión del hidrógeno en el platino platinado. Análogas diferencias, si bien no tan considerables se han observado en otros metales.

EL SOBREVOLTAJE EN LOS PROCESOS ANODICOS

Los escasos datos de la deposición anódica indican que el desprendimiento de los haluros en los electrodos tales como el platino y grafito tienen lugar con sobretensiones relativamente bajas. Así, con 1,000 miliamperios por centímetro cuadrado a 25°C, el sobrevoltaje del cloro es de unos 0.07 voltios en el platino platinado; 0.24 en platino brillante, y 0.5 en el grafito. Con densidades de corriente bajas, el sobrevoltaje es despreciable prácticamente, y, por esa razón, la deposición de los halógenos se efectúa de manera reversible.

Sin embargo, esto no es válido en el caso de desprendimiento de oxígeno. Aunque los sobrevoltajes precisos de este elemento son a causa del ataque de los electrodos por dicho elemento, los datos disponibles indican que son altos invariablemente, incluso con densidades de corrientes muy bajas. Esto se observa en la tabla 12–7, donde se muestran los sobrevoltajes del oxígeno en diversos metales y distintas densidades de corriente. Otro factor importante que revela la tabla es que los sobrevoltajes del oxígeno alcanzan valores mayores en metales, como el platino y oro, que en otros, como el cobre y níquel, que es lo opuesto a la conducta del hidrógeno en dichas sustancias. De otro modo el oxígeno se comporta esencialmente igual al hidrógeno. En soluciones ácidas el sobrevoltaje aparece ser independiente del pH, el incremento de la temperatura conduce a un decrecimiento en el sobrevoltaje, y la dependencia de éste con la densidad de corriente se puede representar mediante la ecuación (100) con una expresión igual para la pendiente de la curva. En las soluciones alcalinas, sin embargo, el sobrevoltaje parece variar con la concentración de los iones hidroxilo.

TABLA 12–7. Sobrevoltajes del oxígeno a 25°C

Densidad de corriente (ma/cm²)	Sobrevoltaje (voltios)						
	Pt platinado	Pt brillante	Au	Grafito	Cu	Ag	Ni
1	0.40	0.72	0.67	0.53	0.42	0.58	0.35
10	0.52	0.85	0.96	0.90	0.58	0.73	0.52
50	0.61	1.16	1.06	—	0.64	0.91	0.67
100	0.64	1.28	1.24	1.09	0.66	0.98	0.73
500	0.71	1.43	1.53	1.19	0.74	1.08	0.82
1000	0.77	1.49	1.63	1.24	0.79	1.13	0.85
1500	0.79	1.38	1.68	1.28	0.84	1.14	0.87

TEORIAS DEL SOBREVOLTAJE

Cuando los diversos grados comprendidos en una reacción global cualquiera proceden rápidamente, se puede establecer un equilibrio entre los iones en solución y el electrodo, con lo cual este último se comporta reversiblemente y exhibe su potencial de equilibrio. Por otro lado, si cualquier proceso intermedio por una razón u otra es lento, o si tienen lugar reacciones complejas entre el electrodo y alguna de las sustancias que aparecen en la reacción electródica, no es posible establecer el equilibrio y, por lo tanto, el electrodo no se comporta reversiblemente. Usando esta idea se han propuesto muchas teorías que dan cuenta de la sobretensión, en especial del

hidrógeno. Pero ninguna de ellas da cuenta de todos los fenómenos observados. Bockris [5] ha dado una revisión de todas estas teorías.

DEPOSICION METALICA Y SOBREVOLTAJE DE HIDROGENO

La deposición de la mayoría de los metales de su solución acuosa tiene lugar con poco sobrevoltaje y, por tanto, a potenciales esencialmente reversibles. Si existieran únicamente iones metálicos, sólo sus potenciales determinarían la deposición. Sin embargo, en cualquier solución acuosa existen iones de hidrógeno presentes y, en consecuencia, son posibles dos reacciones catódicas: la deposición del metal y el desprendimiento del hidrógeno. Por lo tanto, surge la pregunta: ¿Bajo qué condiciones se depositará un metal de una solución acuosa antes de que haya desprendimiento de hidrógeno?

La respuesta a esta pregunta es simplemente la siguiente: Si el potencial requerido para la deposición metálica es menor que la del hidrógeno, el producto de electrólisis en el cátodo será el metal. Si es cierto lo contrario, tendrá lugar una liberación catódica de hidrógeno. Sin embargo, mientras que la deposición catódica de los metales comprende esencialmente sólo el potencial reversible del electrodo del metal, la liberación del hidrógeno comprende no sólo al potencial reversible del electrodo de hidrógeno en la solución particular, sino también el sobrevoltaje de este último elemento en el material que compone el cátodo. De hecho, por esta causa se depositan muchos metales de las soluciones acuosas bajo condiciones que en ausencia de sobrevoltaje darían invariablemente hidrógeno.

Para ilustrar los puntos anteriores, consideremos primero la electrólisis de una solución acuosa de nitrato de plata en la cual la actividad de la sal es la unidad. En esta solución el potencial de deposición de la plata será el potencial electródico tipo del metal, es decir, $\mathcal{E}^0_{Ag} = +0.80$ voltios a 25°C. En la misma solución la actividad de los iones hidrógeno es 10^{-7}, y por lo tanto el potencial para el desprendimiento reversible de este elemento sería

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{H_2} &= -\frac{0.059}{1} \log_{10} \frac{1}{10^{-7}} \\ &= -0.41 \text{ voltios} \end{aligned}$$

Como la deposición de plata exige menor gasto de energía que el desprendimiento de hidrógeno, como el primero procede espontáneamente mientras que el último no, se depositará la plata en lugar de liberarse el hidrógeno. En estos casos tendremos plata en el cátodo si no hay sobretensión de hidrógeno. Lo mismo es cierto en el caso de la deposición de cobre. Además, aunque la diferencia entre los potenciales de plata o cobre y el de hidrógeno

[5] J. Bockris, *Chem. Rev.*, 43, 525 (1948).

se reduzcan en soluciones ácidas, aun este último no se hace menor que el de los mencionados metales, y se depositarán tanto si la solución es ácida o neutra.

Por otra parte, la deposición de la mayoría de los metales situados por encima del hidrógeno en la serie electromotriz sería imposible de realizar de no ser por el sobrevoltaje. Para una solución de iones cadmio cuya actividad sea la unidad, su potencial vale 0.40 voltios, y el requerido para la deposición es −0.40 voltios. Este potencial está tan próximo al del electrodo de hidrógeno en solución neutra, −0.41 voltios, que cabe esperar la deposición simultánea de ambos elementos. Si la solución es ácida, el potencial del electrodo de hidrógeno sería menos negativo, y parecería imposible depositar cadmio. No obstante, no suceden así las cosas porque no hay desprendimiento de hidrógeno reversiblemente en el cátodo de cadmio; en efecto, con una densidad de corriente tan baja como un miliamperio por centímetro cuadrado, la sobretensión del hidrógeno en el cadmio es de casi un voltio. En consecuencia, a fin de lograr la deposición del hidrógeno en una solución neutra, se precisa un potencial de −1.4 voltios, mientras que las soluciones fuertemente ácidas, requieren otro de −1.0 voltio. Como ambos son considerablemente mayores que el necesario para lograr un cadmizado, −0.40 voltios, el último proceso es el que se verifica en vez de desprenderse hidrógeno.

De esta manera se explica la separación electrolítica de los metales cinc, hierro, níquel, estaño y plomo de sus soluciones acuosas. Si no fuera por la presencia de un sobrevoltaje de hidrógeno, la deposición de estos metales se complicaría por la aparición de dicho gas, mientras que en otras ocasiones, como en el cinc, el hidrógeno sería el producto exclusivo. Resulta particularmente ilustrativo el hecho de que incluso el sodio es capaz de depositarse en un cátodo de mercurio en lugar del hidrógeno. Con un sobrevoltaje de aproximadamente un voltio, se requiere un potencial de unos −1.4 voltios para liberar hidrógeno de este metal. Por otro lado, la deposición del sodio requiere un potencial mayor que 2 voltios. Sin embargo, cuando se deposita el sodio sobre el mercurio, se disuelve el primero en el último formando una amalgama en la cual la actividad del sodio queda moderada. Cuando se diluye la amalgama, el potencial del sodio es sólo de 1.2 voltios, y de aquí que la deposición de este elemento en la amalgama pueda realizarse a −1.2 voltios. Como este potencial es menor que −1.4 voltios para que haya desprendimiento de hidrógeno sobre el mercurio, el sodio puede recuperarse de soluciones acuosas en forma de amalgama. Este hecho se utiliza comercialmente en la celda de Castner para la electrólisis del cloruro sódico, donde el sodio se deposita primero catódicamente como una amalgama y luego se deja reaccionar con el agua para formar hidrógeno e hidróxido de sodio.

SEPARACION ELECTROLITICA DE METALES

No sólo muchos metales se separan electrolíticamente de los iones hidrógeno cuando existe una diferencia de potencial adecuada, sino que diversos metales pueden separarse entre sí; para ello, si se busca una separación clara, es deseable que la diferencia de potencial sea de 0.2 voltios aproximadamente entre el potencial de un metal y el del elemento más próximo al mismo. Entonces se realiza una deposición diferencial con suficiente seguridad para el análisis. De esta manera se separan el cobre de la plata, el cobre del cadmio, y el cadmio del cinc. En una solución que contiene todos los metales mencionados, el procedimiento consiste en ajustar el potencial electrolítico primero en el punto ligeramente más elevado que el requerido para depositar la plata, y luego la corriente decae hasta un valor más bajo en cuanto aquélla se ha depositado totalmente. Entonces se remueve el cátodo, se inserta uno nuevo, se ajusta de nuevo el potencial a un valor intermedio entre el del cobre y cadmio, y se inicia de nuevo la electrólisis. Al repetir esta secuencia se remueve el cobre, luego el cadmio y finalmente el cinc.

Ocasionalmente, a fin de evitar la formación de gases en el cátodo especialmente hidrógeno, se requiere el ajuste de la acidez antes de lograr la separación de los metales que ocupan una posición más elevada en la serie. Frecuentemente se obtiene una mayor diferencia de potenciales de separación al convertir algunos de los iones a complejos, o cambiando la temperatura. Hay diversos artificios y otros detalles experimentales descritos en los libros de electroanálisis cuantitativo para lograr modificar el potencial de separación.

DEPOSICION SIMULTANEA DE METALES

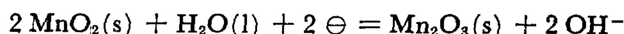
A fin de depositar simultáneamente dos metales en el cátodo, es necesario que ambos posean el mismo potencial. Esto quiere decir, que las concentraciones de los dos iones en la solución deben ajustarse para que sus potenciales de ordinario diferentes, adquieran un valor común. Este ajuste no es posible realizarlo con las sales simples de los metales, sino que deben ir acompañados de una conversión de los iones metálicos en complejos. Así, un ejemplo destacado de tal comportamiento lo ofrecen la formación directa de los latones por deposición simultánea de cobre y cinc. En las soluciones acuosas, las sales simples de estos metales tienen potenciales de deposición que difieren entre sí más de un voltio. Sin embargo, cuando sus cationes se convierten en cianuros complejos, la diferencia de potencial entre los mismos se reduce considerablemente hasta que a una concentración dada de cianuro sus potenciales se igualan. De tales soluciones, ambos metales se depositan a la vez como si se tratara de un latón, y si variamos las proporciones de cinc, cobre y cianuro en el electrólito, así como la den-

sidad de corriente, se logran depósitos metálicos que varían desde el cobre al cinc puros, pasando por toda la gama intermedia de latones. Además, la adición de agentes y la temperatura modifican la composición del depósito. Así, el incremento de temperatura aumenta invariablemente el contenido de cobre, de forma que a temperatura suficientemente elevada el producto es exclusivamente este metal.

CELDAS COMERCIALES

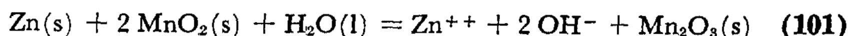
Concluimos este capítulo con una descripción de las celdas electroquímicas más comunes usadas como fuente de energía eléctrica. Son de dos tipos. En las *primarias* la energía eléctrica se obtiene a expensas de la reactividad química sólo en tanto se hallen presentes los materiales activos. Una vez consumidos éstos, se descartan porque no sirven para ningún fin. Por otra parte, las *secundarias* o de *almacenamiento* una vez usadas son susceptibles de recarga por el paso de corriente a través de las mismas. Una celda del primer tipo es la de Leclanché, mientras que al segundo pertenece la de plomo ácido. Ambas se describirán por turno a continuación.

La pila seca o de Leclanché. Consta de un electrodo negativo de cinc, uno positivo de carbón circundado por dióxido de manganeso, y el electrólito lo constituyen una pasta de cloruros de amonio y cinc. La reacción en el electrodo negativo es la solución de cinc que produce iones de este metal, mientras que en el positivo aparece así:



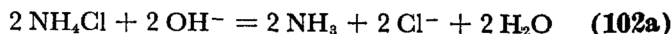
$$2\,MnO_2(s) + H_2O(l) + 2\,\ominus = Mn_2O_3(s) + 2\,OH^-$$

Por lo tanto, el proceso total de la celda es

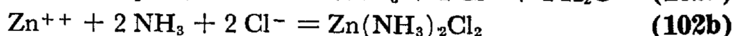


$$Zn(s) + 2\,MnO_2(s) + H_2O(l) = Zn^{++} + 2\,OH^- + Mn_2O_3(s) \qquad \textbf{(101)}$$

Los iones oxhidrilo formados por la acción de la celda liberan amoniaco a partir del cloruro de amonio, que a su vez se combina con los iones de cinc para precipitar la sal poco soluble $Zn(NH_3)_2Cl_2$; es decir,



$$2\,NH_4Cl + 2\,OH^- = 2\,NH_3 + 2\,Cl^- + 2\,H_2O \qquad \textbf{(102a)}$$

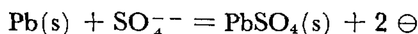


$$Zn^{++} + 2\,NH_3 + 2\,Cl^- = Zn(NH_3)_2Cl_2 \qquad \textbf{(102b)}$$

Sin embargo, estas últimas reacciones son un proceso secundario no involucrado directamente en las electródicas, y por lo tanto no contribuyen al potencial de la celda.

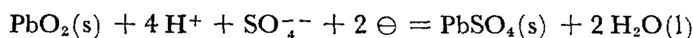
Esta desarrolla un potencial de 1.5 voltios aproximadamente, en circuito abierto. Con el uso decae este voltaje, hasta que la celda debe descartarse. Este tipo de pilas tiene poca capacidad y no son apropiadas para un trabajo considerable.

Batería de plomo. En este caso el electrodo negativo es de plomo, el positivo plomo impregnado de dióxido de este metal, y el electrólito es una solución de ácido sulfúrico al 20% con un peso específico de 1.15 a la temperatura ambiente. Cuando la corriente sale de la celda, se disuelve el plomo en el electrodo negativo dando iones, que se combinan con los de sulfato en solución y forman un precipitado de sulfato de plomo. El proceso total es, por lo tanto,



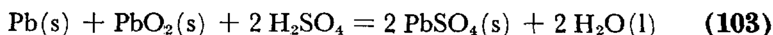
$$Pb(s) + SO_4^{--} = PbSO_4(s) + 2\ominus$$

que muestra su reversibilidad respecto a los iones de sulfato. La acción del electrodo positivo, a su vez, queda descrita por el proceso



$$PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{--} + 2\ominus = PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$

del cual vemos que es esencialmente de oxidación-reducción y su potencial depende de los iones hidrógeno y sulfato. De las ecuaciones anteriores, se deduce la total siguiente de descarga



$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \qquad \textbf{(103)}$$

De acuerdo con esta ecuación, el potencial de la batería de plomo dependerá únicamente de la actividad del ácido sulfúrico en solución. Este es el caso en realidad. Así a 25°C y una concentración de 7.4% de ácido sulfúrico, el potencial es 1.90 voltios, a 21.4% es 2.00, y a 39.2% es 2.14 voltios. Además, como se consume dicho ácido en la operación, el peso específico del electrólito disminuye con la descarga. Finalmente, los calores de la reacción (103) para distintas concentraciones de ácido sulfúrico obtenidos electroquímicamente se hallan muy acordes con los resultados térmicos, y confirman, si no el mecanismo del proceso electródico, por lo menos la validez de la reacción total.

La reacción (103) de recarga de la batería es inversa de la de carga. Con este fin, debe aplicarse externamente un potencial mayor que el de la celda. Durante esta electrólisis se deposita plomo en el cátodo, dióxido de plomo en el ánodo y se regenera ácido sulfúrico. Debido a este incremento en la concentración ácida, se eleva el potencial de la celda. En tanto existan iones plomo presentes, no hay ninguna formación de gas en la carga, pero si desaparecen totalmente hay producción de hidrógeno con peligro de estropear los electrodos. Por esa razón las baterías deben cargarse hasta que el ácido adquiera un peso específico característico, sin pasar el mismo.

El voltaje de una batería no depende de su tamaño o el de sus electrodos. Su potencial es siempre el mismo para una concentración de ácido dada. La única ventaja de los electrodos grandes es su mayor capacidad para suministrar energía eléctrica. Finalmente, la celda de plomo es muy eficiente en su operación, y da durante la descarga un 90 ó 95% de la energía eléctrica acumulada en la carga.

REFERENCIAS

Véase la lista del final del capítulo 11. También:

1. R. G. Bates, *Eelectrometric pH Determinations,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1954.
2. Kortum y Bockris, *Textbook of Electrochemistry,* Elsevier Publishing Company, Nueva York, 1951.
3. W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions,* Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, Nueva Jersey, 1952.
4. A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1960, vol. IV, capítulos 44, 48 y 49.

PROBLEMAS

Nota: En los problemas siguientes, a menos que se señale lo contrario, la temperatura se toma a 25°C.

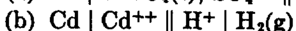
1. Un electrodo de plata-ion plata se mide contra el normal de calomel a 25°C. Este es negativo, y se observa una f.e.m. de 0.2360 voltios. Escribir la reacción de la celda y calcular el potencial del electrodo que nos ocupa.
Respuesta: $\mathcal{E} = 0.5160$ voltios.

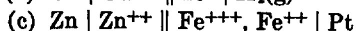
2. Un electrodo de plomo-ion plomo se mide contra uno de calomelanos 0.1 N a 25°C. Se encuentra que el de plomo es negativo, y la f.e.m. hallada es de 0.4603 voltios. Escribir la reacción de la celda y calcular el potencial del electrodo de plomo-ion plomo.

3. Supongamos que el electrodo de plomo del problema 2 se acopla con el de plata del problema 1. (a) ¿Cuál es la reacción de la celda?; (b) ¿cuál es el electrodo negativo?; (c) ¿cuál es la f.e.m. de la celda?

4. Escribir las reacciones electródicas individuales y la reacción total de la celda para cada una de las celdas siguientes. El electrodo negativo se halla en la izquierda.

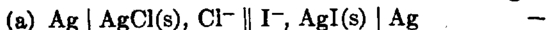
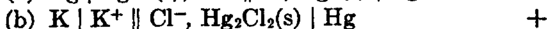
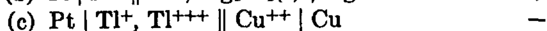
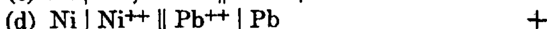

(a) $Pb \mid PbSO_4(s), SO_4^{--} \parallel Cu^{++} \mid Cu$


(b) $Cd \mid Cd^{++} \parallel H^+ \mid H_2(g)$

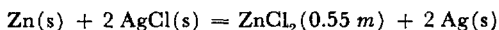

(c) $Zn \mid Zn^{++} \parallel Fe^{+++}, Fe^{++} \mid Pt$

5. Suponiendo que las sustancias presentes en cada celda del problema 4 se encuentren en el estado estándar, calcular la f.e.m. de cada una y el cambio de energía libre que acompaña a la reacción de dichas celdas.

6. En cada una de las celdas siguientes escribir la reacción correspondiente, y designar qué reacciones escritas son espontáneas.

	Signo fem
 (a) $Ag \mid AgCl(s), Cl^- \parallel I^-, AgI(s) \mid Ag$	−
 (b) $K \mid K^+ \parallel Cl^-, Hg_2Cl_2(s) \mid Hg$	+
 (c) $Pt \mid Tl^+, Tl^{+++} \parallel Cu^{++} \mid Cu$	−
 (d) $Ni \mid Ni^{++} \parallel Pb^{++} \mid Pb$	+

7. Fn la ıeacción



$$Zn(s) + 2\,AgCl(s) = ZnCl_2(0.55\ m) + 2\,Ag(s)$$

$\mathcal{E}_{0°C} = 1.015$ voltios, mientras $(\partial\mathcal{E}/\partial T)_P = -4.02 \times 10^{-4}$ voltios por grado. Hállese ΔF, ΔH y ΔS en esta reacción. *Respuesta:* (c) $\Delta S = -18.55$ u.e.

8. A partir de la ecuación (8) de este capítulo que nos da la f.e.m. de la celda saturada de Weston en función de la temperatura calcular ΔF, ΔH y ΔS para la reacción de la celda a 25°C.

9. A 25°C la energía libre de formación del $H_2O(l)$ es −56,700 cal/mol, mientras que la de ionización es 19,050 cal/mol. ¿Cuál es la f.e.m. reversible de la celda a 25°C

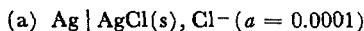


$$H_2(g, 1 \text{ atm}) \mid H^+ \parallel OH^- \mid O_2(g, 1 \text{ atm}) \quad ?$$

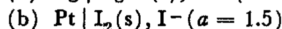
Respuesta: (a) 0.403 voltios.

10. El calor de formación a 25°C del $H_2O(l)$ es −68,320 cal/mol, mientras que su calor de ionización es 13,600 cal/mol. Calcular el coeficiente de temperatura de la f.e.m. a 25°C de la celda dada en el problema 9.

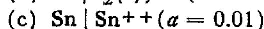
11. Calcular los potenciales de oxidación de cada uno de los electrodos siguientes:



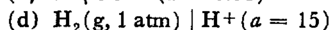
(a) $Ag \mid AgCl(s), Cl^-(a = 0.0001)$



(b) $Pt \mid I_2(s), I^-(a = 1.5)$



(c) $Sn \mid Sn^{++}(a = 0.01)$



(d) $H_2(g, 1 \text{ atm}) \mid H^+(a = 15)$

12. Calcular los potenciales, y especificar la polaridad electródica de la reacción espontánea, para las celdas obtenidas al combinar $(a)-(d)$, $(b)-(d)$ y $(a)-(c)$ del problema 11. *Respuesta:* 0.3897 voltios en la primera celda.

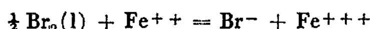
13. Calcular el potencial de la celda



$$Fe \mid Fe^{++}(a = 0.6) \parallel Cd^{++}(a = 0.001) \mid Cd$$

¿Cuál es la polaridad del electrodo de Cd, a fin de que la celda pueda suministrar energía eléctrica?

14. Idear una celda en la cual tenga lugar la reacción siguiente:



$$\tfrac{1}{2} Br_2(l) + Fe^{++} = Br^- + Fe^{+++}$$

¿Cuál es la f.e.m. tipo de dicha celda y el cambio de energía libre en calorías que acompaña a la reacción? Es ésta, en la forma que se escribió, espontánea?

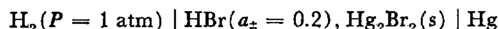
15. En la celda



$$Ag \mid AgBr(s), Br^-(a = 0.10) \parallel Cl^-(a = 0.01), AgCl(s) \mid Ag$$

escribir la reacción, y calcular el potencial a 25°C de ella. ¿La reacción escrita de esta manera es espontánea?

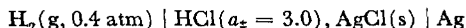
16. Calcular el potencial a 25°C de



$$H_2(P = 1 \text{ atm}) \mid HBr(a_\pm = 0.2), Hg_2Br_2(s) \mid Hg$$

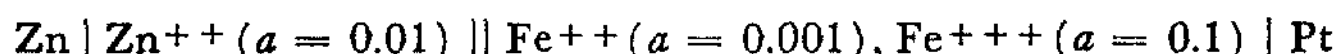
Respuesta: 0.2212 voltios.

17. Escribir la reacción y calcular el potencial de la celda



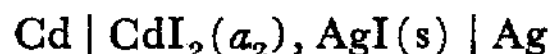
$$H_2(g, 0.4 \text{ atm}) \mid HCl(a_\pm = 3.0), AgCl(s) \mid Ag$$

18. Escribir la reacción y calcular el potencial de la celda siguiente.



$$Zn \mid Zn^{++}(a = 0.01) \parallel Fe^{++}(a = 0.001), Fe^{+++}(a = 0.1) \mid Pt$$

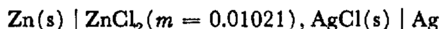
19. El potencial de la celda



$$Cd \mid CdI_2(a_2), AgI(s) \mid Ag$$

es 0.2860 voltios a 25°C. Calcular la actividad iónica media de los iones en la solución y la actividad del electrólito. *Respuesta:* $a_\pm = 0.403$; $a_{CdI_2} = 0.0656$.

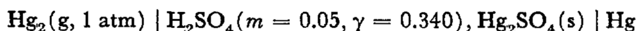
20. El potencial de la celda



$$Zn(s) \mid ZnCl_2(m = 0.01021), AgCl(s) \mid Ag$$

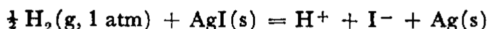
es 1.1566 voltios. ¿Cuál es el coeficiente de actividad iónica media del $ZnCl_2$ en esta solución? *Respuesta:* 0.705.

21. Escribir la reacción de la celda y su potencial



$$Hg_2(g, 1\ atm) \mid H_2SO_4(m = 0.05, \gamma = 0.340), Hg_2SO_4(s) \mid Hg$$

22. Indicar la celda en la cual la constante de equilibrio de la reacción siguiente puede medirse:



$$\tfrac{1}{2} H_2(g, 1\ atm) + AgI(s) = H^+ + I^- + Ag(s)$$

¿Cuál es la constante de equilibrio de esta reacción a 25°C?

Respuesta: $K = 2.67 \times 10^{-3}$.

23. A partir de los resultados del problema anterior, calcular la actividad del HI en equilibrio con el $AgI(s)$, $Ag(s)$ y $H_2(g, 1\ atm)$ a 25°C.

24. Se agrega Ni finamente dividido a una solución cuya molalidad es 0.1 de Sn^{++}. ¿Cuáles son las actividades del Ni^{++} y Sn^{++} cuando se establece el equilibrio? Suponer que la molalidad es igual a la actividad en los cálculos.

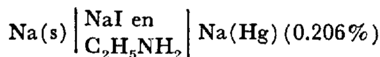
Respuesta: $a_{Ni^{++}} = 0.1$; $a_{Sn^{++}} = 5.7 \times 10^{-5}$.

25. Se añade un exceso de AgCl a una solución 0.1 N de iones Br^-. Suponiendo que la actividad sea igual a la concentración, calcular la de los iones Cl^- y Br^- en el equilibrio.

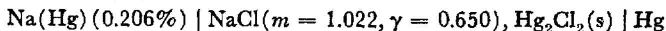
26. Explicar qué celda puede emplearse para medir los coeficientes de actividad iónica media del $CdCl_2$. Derivar una expresión de la f.e.m. de dicha celda.

27. Se desea determinar el valor de $\mathcal{E}^0$ del electrodo Cu/Cu^{++} y el coeficiente de actividad iónica media del $CuSO_4$, y derivar una expresión de la f.e.m. de las celdas elegidas, explicando qué celdas pueden agruparse, y qué mediciones es posible efectuar. Suponer que el valor de $\mathcal{E}^0$ del segundo electrodo usado es conocido.

28. En las celdas



$$Na(s) \left| \begin{matrix} NaI\ en \\ C_2H_5NH_2 \end{matrix} \right| Na(Hg)\,(0.206\%)$$



$$Na(Hg)\,(0.206\%) \mid NaCl(m = 1.022, \gamma = 0.650), Hg_2Cl_2(s) \mid Hg$$

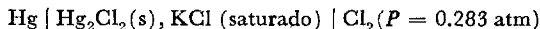
los potenciales son 0.8453 y 2.1582 voltios respectivamente. Escribir la reacción de cada una de ellas, y encontrar los datos de $\mathcal{E}^0$ para el electrodo de sodio.

29. Keston [*J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1671 (1935)] encontró que para las celdas del tipo $H_2(g, 1\ atm) \mid HBr(m), AgBr(s) \mid Ag(s)$, las f.e.m. para diversas molaridades de HBr son:

m	0.0003198	0.0004042	0.0008444	0.001355	0.001850	0.002396	0.003719
$\mathcal{E}$	0.48469	0.47381	0.43636	0.41243	0.39667	0.38383	0.36173

Obtener $\mathcal{E}^0$ para la celda por el método gráfico, y entonces calcular los coeficientes de actividad de cada molalidad.

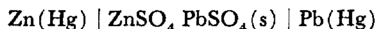
30. El potencial de la celda



$$Hg \mid Hg_2Cl_2(s), KCl\ (saturado) \mid Cl_2(P = 0.283\ atm)$$

era 1.0758 voltios. Usando el valor de $\mathcal{E}^0$ del electrodo de calomelanos dado en el texto, calcular $\mathcal{E}^0$ del electrodo del cloro.

31. Para la celda



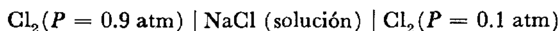
$$Zn(Hg) \mid ZnSO_4\ PbSO_4(s) \mid Pb(Hg)$$

con $\mathcal{E}^0$ igual a 0.4109 voltios, se dan los datos siguientes obtenidos por Cowperthwaite y La Mer [*J. Am. Chem. Soc.*, 53, 4333 (1931)]:

Molalidad del $ZnSO_4$	F.e.m.
0.0005	0.61144
0.002	0.58319
0.01	0.55353
0.05	0.52867

Calcular el coeficiente de actividad iónica media del $ZnSO_4$ en cada una de estas soluciones.

32. Escribir la reacción de la celda y calcular su potencial

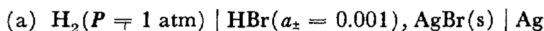


$$Cl_2(P = 0.9 \text{ atm}) \mid \text{NaCl (solución)} \mid Cl_2(P = 0.1 \text{ atm})$$

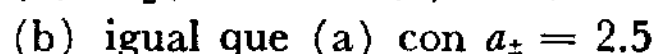
¿Será espontánea la reacción de la celda tal como se encuentra escrita?

Respuesta: $\mathcal{E} = -0.0282$ voltios.

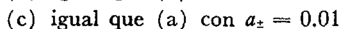
33. Dadas las celdas:



(a) $H_2(P = 1 \text{ atm}) \mid HBr(a_\pm = 0.001), AgBr(s) \mid Ag$



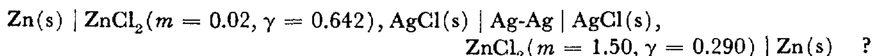
(b) igual que (a) con $a_\pm = 2.5$



(c) igual que (a) con $a_\pm = 0.01$

mostrar cómo la celda (a) puede combinarse con (b) o (c) para dar una f.e.m. positiva y calcular el valor de ésta en cada caso.

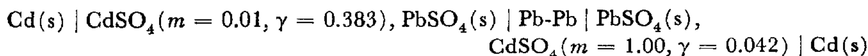
34. ¿Cuál será la reacción de la celda y el potencial de



$$Zn(s) \mid ZnCl_2(m = 0.02, \gamma = 0.642), AgCl(s) \mid Ag\text{-}Ag \mid AgCl(s), ZnCl_2(m = 1.50, \gamma = 0.290) \mid Zn(s)$$?

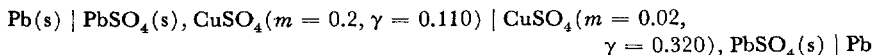
Respuesta: 0.1359 voltios.

35. Hallar la reacción de la celda y calcular su potencial



$$Cd(s) \mid CdSO_4(m = 0.01, \gamma = 0.383), PbSO_4(s) \mid Pb\text{-}Pb \mid PbSO_4(s), CdSO_4(m = 1.00, \gamma = 0.042) \mid Cd(s)$$

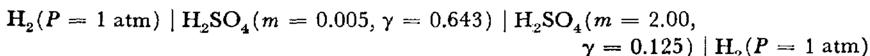
36. Hallar la reacción y calcular el potencial de la celda con transferencia siguiente:



$$Pb(s) \mid PbSO_4(s), CuSO_4(m = 0.2, \gamma = 0.110) \mid CuSO_4(m = 0.02, \gamma = 0.320), PbSO_4(s) \mid Pb$$

El número de transporte del Cu^{++} es 0.370. ¿Es espontánea la reacción de la celda en la forma escrita? *Respuesta:* 0.0117 voltios; sí.

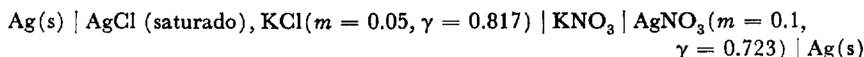
37. La celda de transferencia



$$H_2(P = 1 \text{ atm}) \mid H_2SO_4(m = 0.005, \gamma = 0.643) \mid H_2SO_4(m = 2.00, \gamma = 0.125) \mid H_2(P = 1 \text{ atm})$$

tiene $\mathcal{E} = 0.0300$ voltios a 25°C. Encontrar la reacción de la celda y el número de transporte de los iones hidrógeno.

38. La f.e.m. de la celda siguiente

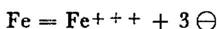


$$Ag(s) \mid AgCl \text{ (saturado)}, KCl(m = 0.05, \gamma = 0.817) \mid KNO_3 \mid AgNO_3(m = 0.1, \gamma = 0.723) \mid Ag(s)$$

es 0.4312 voltios. Calcular a partir de estos datos el producto de solubilidad del AgCl.
Respuesta: 1.52×10^{-10}.

39. Mostrar cómo se usan los valores de $\mathcal{E}^0$ dados en la tabla 12–3 para calcular el producto de solubilidad del $PbSO_4$.

40. Mediante los valores de $\mathcal{E}^0$ señalados en la tabla 12–3, calcular $\mathcal{E}^0$ y ΔF^0 para el proceso electródico



$$Fe = Fe^{+++} + 3\ominus$$

Respuesta: $\mathcal{E}^0 = 0.037$ voltios; $\Delta F^0 = -2{,}560$ cal.

41. La f.e.m. de la celda

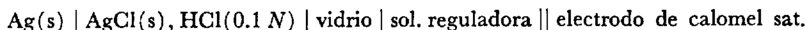


$$H_2(g) \mid \text{regulador} \parallel \text{electrodo normal de calomel}$$

es 0.6885 voltios a 40°C cuando la presión barométrica es 725 mm. ¿Cuál es el pH de la solución? *Respuesta:* 6.60.

42. La solución reguladora de la celda del problema precedente se reemplaza con otra estándar de pH = 4.025, mientras las restantes condiciones permanecen invariables. ¿Cuál será el potencial de la celda?

43. La celda



$$Ag(s) \mid AgCl(s), HCl(0.1\ N) \mid \text{vidrio} \mid \text{sol. reguladora} \parallel \text{electrodo de calomel sat.}$$

dio una f.e.m. de 0.1120 voltios cuando el pH de la solución reguladora era 4.00. Si se usa una de éstas con pH desconocido, el potencial encontrado es de 0.3865 voltios. ¿Cuál es el pH problema?

44. ¿Cuál sería el potencial de la celda usada en el problema anterior si se usa una solución reguladora cuyo pH = 2.50? *Respuesta:* 0.0232 voltios.

45. 100 cc de una solución de HCl, por titulación con NaOH 0.1000 N, presentaron los valores de pH siguientes al adicionar diversos volúmenes de base:

cc NaOH	pH	cc NaOH	pH
9.00	3.00	10.00	7.00
9.50	3.27	10.10	9.70
9.75	3.66	10.25	10.40
9.90	4.15	10.50	10.76

Determinar (a) el punto de equivalencia de la titulación; (b) el pH de la solución en este punto, y (c) la normalidad de la solución de HCl original.

46. Cien cc de ácido acético 0.0100 N se valoran con NaOH 0.1000 N. (a) ¿Cuál es el volumen de base requerida para alcanzar el punto de equivalencia? (b) ¿Cuál es el pH de la solución en este punto?

47. Cien cc de KCl 0.0100 N se titulan con $AgNO_3$ 0.1000 N. Calcular el potencial del electrodo de plata en la solución en el punto equivalente bajo el supuesto de que la actividad iónica es igual a la concentración. El producto de solubilidad del AgCl es 1.56×10^{-10}.

48. ¿Cuál de las celdas siguientes, en la forma *escrita*, es electrolítica y cuál una celda primaria:

(a) Cd(s) | $CdSO_4(a = 1)$, $PbSO_4$(s) | Pb(s)
(b) Au(s) | H_2SO_4(solución) | Pt(s)
(c) Pt(s) | Na_2SO_4 solución | Pt(s)
(d) Ag(s) | $AgNO_3(m = 0.5)$ || $AgNO_3(m = 0.005)$ | Ag(s)
(e) Pb(s) | $Pb^{++}(a = 1)$ || $Ag^{+}(a = 1)$ | Ag(s)

49. Escribir las reacciones electródicas y de celda que tendrán lugar en las anteriores cuando se hace pasar una corriente a través de las mismas.

50. Se emplea una batería de 2.00 voltios en una electrólisis cuya f.e.m. es de 1.45 voltios. Si la resistencia del circuito total es de 10 ohmios, (a) ¿cuál es la magnitud de la corriente, y (b) qué cantidad de calor se libera cuando fluye un faradio de electricidad? *Respuesta:* (a) 0.055 amperios; (b) 12,690 cal.

51. Bajo condiciones reversibles, ¿cuál será el potencial aplicado necesario para iniciar la electrólisis en cada una de las celdas siguientes?

(a) Pb(s) | $PbSO_4$(s), H_2SO_4, $PbSO_4$(s) | Pb(s)
(b) Pt(s) | $Fe^{++}(a = 1)$, $Fe^{+++}(a = 1)$ || $Br^{-}(a = 1)$, AgBr(s) | Ag(s)
(c) Ni(s) | $NiSO_4(a = 1)$, $PbSO_4$(s) | Pb(Hg)
(d) Ag(s) | AgCl(s), $ZnCl_2(a = 1)$ | Zn(s)

El valor de $\mathcal{E}^0$ para el electrodo de Pb(Hg) | $PbSO_4$(s), $SO_4^{--}(a = 1)$ es 0.3505 voltios.

52. Repetir el problema anterior en cada una de las celdas siguientes:

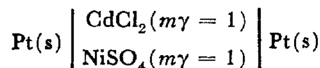
(a) Pt(s) | $HI(a = 1)$ | Pt(s)
(b) Pt(s) | $CdCl_2(a = 1)$ | Pt(s)
(c) Pt(s) | $NiSO_4(a = 1)$ | Pt(s)

53. Calcular los potenciales reversibles de descomposición de las celdas siguientes:

(a) Pt(s) | $HBr(m = 0.05, \gamma = 0.860)$ | Pt(s)
(b) Ag(s) | $AgNO_3(m = 0.5, \gamma = 0.526)$ || $AgNO_3(m = 0.01,$ $\gamma = 0.902)$ | Ag(s)

Respuesta: (a) −1.2269 voltios.

54. En la celda



$$\mathrm{Pt(s)}\left|\begin{array}{l} CdCl_2(m\gamma = 1) \\ NiSO_4(m\gamma = 1) \end{array}\right|\mathrm{Pt(s)}$$

¿cuál es la reacción y el potencial reversible de descomposición cuando se inicia la electrólisis?

55. El sobrevoltaje del H_2 sobre el plomo se determinó en una solución 0.1 molal de H_2SO_4 ($\gamma = 0.265$) al medir durante la electrólisis el potencial del cátodo de plomo contra uno normal de calomel. Se obtuvo un potencial de 1.0685 voltios. ¿Cuál es el sobrevoltaje del H_2 sobre el Pb?

Respuesta: 0.713 voltios.

56. Los sobrevoltajes del H_2 y O_2 en la Ag para una densidad de corriente de 0.1 amp/cm^2 son 0.87 y 0.98 voltios respectivamente. ¿Cuál es el potencial de descomposición de una solución diluida de NaOH entre electrodos de Ag para esta densidad de corriente?

57. (a) Usando los datos de la tabla 12–7, graficar el sobrevoltaje contra el logaritmo de la densidad de corriente de la Ag, y evaluar las constantes de *a* y *b*

en la ecuación (99). (b) ¿A qué densidad de corriente el sobrevoltaje será de 0.80 voltios?

58. El sobrevoltaje del H_2 sobre Pt pulido es 0.24 voltios cuando la densidad de corriente es 1 miliamperio/cm^2. ¿Cuál será el potencial de deposición del H_2 sobre este electrodo en una solución cuyo pH = 3? *Respuesta:* 0.42 voltios.

59. El sobrevoltaje del H_2 sobre el Zn es 0.72 voltios. Si se desea depositar Zn^{++} de manera que la concentración de éste sea menor de 10^{-4} moles/litro, ¿cuál será el valor mínimo de pH en la solución?

60. El sobrevoltaje del H_2 sobre el Fe es 0.40 voltios para una densidad de corriente de 1 ma/cm^2. En una solución que contiene Fe^{++} con una actividad igual a la unidad. ¿Cuál es el valor mínimo del pH en el cual es posible lograr la deposición del Fe bajo estas condiciones?

61. Una solución contiene Fe^{++} y Zn^{++} y su actividad es la unidad. Si el sobrevoltaje del H_2 en el Fe es de 0.40 voltios ¿cuál será el pH máximo de la solución a fin de depositar Fe pero con producción de gas en el cátodo antes de la deposición del Zn? ¿Cuál es la actividad de los iones Fe^{++} cuando comienza este desprendimiento gaseoso? *Respuesta:* pH = 6.11; $a_{Fe^{++}} = 1.41 \times 10^{-11}$.

62. Una solución contiene Ag^+ (a = 0.05), Fe^{++} (a = 0.01), Cd^{++} (a = 0.001), Ni^{++} (a = 0.1) y H^+ (a= 0.001). El sobrevoltaje del H_2 en la Ag es 0.20 voltios, sobre el Ni vale 0.24 voltios, sobre el hierro 0.18, y sobre el Cd 0.30 voltios. Predecir qué sucederá en un cátodo sumergido en esta solución cuando el potencial aplicado se aumenta gradualmente desde cero.

63. Una solución contiene iones Fe^{++} a una actividad unidad. (a) ¿Bajo condiciones reversibles cuál es la actividad del Cd^{++} en la misma solución a fin de lograr la deposición simultánea del Fe y Cd? (b) ¿Cuál será la actividad de los iones Ni^{++} para lograr simultáneamente Ni y Fe?

64. El sobrevoltaje del O_2 en el ánodo de Pt es 0.72 voltios. ¿Qué ion se depositará primero desde una solución cuyo pH = 7 conteniendo Cl^-, si su actividad es 0.1?

65. Una solución que contiene Zn^{++}, Na^+ y H^+ con una actividad igual a la unidad, se electroliza con un cátodo de Hg. Explicar qué sucederá en el cátodo cuando el potencial aumenta gradualmente.

66. Se hace una solución 0.1 molar de Ag^+ y 0.25 molar de KCN. Si la constante de disociación del $Ag(CN)_2^-$, $K = [(Ag^+)(CN)^2]/[Ag(CN_2^-]$, es 3.8×10^{-19}. ¿Cuál será la concentración de los iones Ag en esta solución, y cuál el potencial de deposición de la Ag? Supóngase que las actividades son iguales a las concentraciones. *Respuesta:* 1.52×10^{-17}; −0.196 voltios.

67. Una solución es 0.1 molar de Au^+ y 0.1 molar en Ag^+. El potencial estándar de reducción del Au^+ es 1.68 voltios, mientras que la constante de disociación del $Au(CN)_2^-$, $K = [(Au^+)(CN^-)^2]/[Au(CN)_2^-]$, es 5×10^{-39}. ¿Cuál es la concentración de NaCN que debe añadirse para depositar Au y Ag simultáneamente?

13

CINETICA DE LAS REACCIONES HOMOGENEAS

La cinética química es aquella rama de la físico-química que estudia la velocidad de las reacciones y sus mecanismos.

Una pregunta de importancia que la termodinámica no plantea, es: *¿Con qué rapidez y cuál es el mecanismo de una reacción?* La termodinámica considera únicamente las relaciones de energía entre los reactivos y los productos de una reacción, sin intentar señalar las etapas de paso, ni la rapidez con que se alcanza el equilibrio. La cinética complementa a la termodinámica al proporcionar información de la velocidad y mecanismo de transformación de reactivos en productos.

No todas las reacciones se prestan a un estudio cinético. Así, las iónicas proceden con tanta rapidez que parecen instantáneas. Las explosiones y otras, de las cuales $N_2O_4 \longrightarrow 2\,NO_2$ constituye un ejemplo, también proceden tan rápidamente, lo cual imposibilita determinar su velocidad, o se requieren procedimientos especiales para determinarla. Por otra parte, algunas reacciones son tan lentas que para observar un cambio perceptible en ellas, es necesario el transcurso de meses o aún años, a la temperatura ordinaria. Entre ambos extremos quedan las reacciones cuyas velocidades resultan valorables. A esta categoría corresponden las gaseosas, igual que muchas otras en solución que comprenden tanto las sustancias orgánicas como las inorgánicas.

La velocidad de una reacción depende de la naturaleza de las sustancias, temperatura, y concentración de los reactivos. Un incremento de temperatura produce casi invariablemente un aumento de velocidad; en efecto, en muchas reacciones un ascenso de 10°C duplica dicha velocidad,

y a veces el efecto es aún mayor. De igual manera, con excepción de algunas reacciones (de orden cero), en las cuales no ejerce efecto la concentración, el aumento de la concentración inicial origina una aceleración en la velocidad. Esta no permanece constante durante el proceso de transformación, sino que es máxima al comienzo y decrece a medida que se consumen los reactivos. Teóricamente, es necesario un tiempo infinito para que esa velocidad se haga cero. En la práctica, consideramos que aquélla procede con tal lentitud, después de un cierto tiempo, que se lleva a cabo en un intervalo finito de tiempo.

Además, muchas reacciones se ven influidas por la presencia de sustancias con capacidad de acelerar o disminuir la velocidad, y que se conocen con el nombre de *catalizadores,* y las reacciones afectadas se dice que son *catalizadas.* Las reacciones influidas por la luz se denominan *fotoquímicas,* y se encuentran muy estimuladas cuando la luz de frecuencia apropiada pasa por la mezcla reaccionante.

Cinéticamente las reacciones se clasifican en *homogéneas* o *heterogéneas.* Las primeras tienen lugar en una sola fase. Si hay dos o más de éstas en un proceso, como sucede en la reacción de un gas en la superficie de un catalizador sólido o en las paredes de un recipiente, se dice que la reacción es heterogénea. Los principios que rigen la cinética de algunas reacciones heterogéneas se discutirán en el capítulo 20. Ahora dedicaremos atención a tres tipos de reacciones homogéneas, que son: (a) sin catalizar, (b) reacciones en cadena, y (c) catalizadas. Las fotoquímicas se discutirán en el capítulo 19.

MEDICION DE LA VELOCIDAD DE REACCION

Los estudios cinéticos se llevan a cabo a temperatura constante. Se prepara la mezcla de reacción de composición conocida y se termostatiza, midiéndose la disminución de concentración de los reactivos y aparición de productos en función del tiempo, por un procedimiento adecuado. A partir de los datos de concentración-tiempo se deduce el comportamiento del proceso, con ayuda de ciertos principios que se darán a continuación.

La dependencia de la velocidad con la temperatura se obtiene al repetir este procedimiento en cierto número adecuado de temperaturas.

La forma más conveniente de seguir los cambios de concentración que tienen lugar en una reacción, es remover muestras de un sistema en distintos intervalos de tiempo, detener la reacción y analizar las muestras para determinar la concentración del reactivo y producto. Sin embargo, si es posible, se prefiere seguir los cambios de concentración en un sistema que reacciona usando alguna propiedad física que varía con el tiempo, y desde la cual se pueden deducir las concentraciones necesarias. En las reacciones gaseosas que involucran en cambio de volumen, la propiedad más comúnmente ob-

servada es la variación de presión manteniendo constante el volumen, o el cambio de éste cuando aquélla es constante. Este último método, que se utiliza a veces en los sistemas líquidos, se llama dilatometría. Otros métodos físicos que se emplean en condiciones adecuadas son la conductividad, variación de índice de refracción, desprendimiento de gas, espectroscopía y colorimetría, dispersión de luz, polarografía, susceptibilidad magnética, y espectrometría de masas.

ORDEN Y GRADO MOLECULAR DE LAS REACCIONES

La velocidad de una reacción química es aquélla a la que las concentraciones de las sustancias reaccionantes varían con el tiempo, es decir, $-dC/dt$, donde C es la concentración del reactivo y t el tiempo. El signo menos usado indica que la concentración disminuye con el tiempo. Esta dependencia de las sustancias que reaccionan viene dada por la *ley de acción de masas,* que se expresa de la forma siguiente: *la velocidad de una reacción en cada instante es proporcional a la concentración de los reactivos con cada concentración elevada a una potencia igual al número de moléculas de cada especie partícipe en el proceso.* Así, por ejemplo:

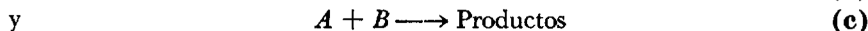


$$A \longrightarrow \text{Productos} \qquad \textbf{(a)}$$

la velocidad es proporcional a C_A, en



$$2\,A \longrightarrow \text{Productos} \qquad \textbf{(b)}$$



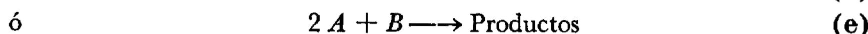
y

$$A + B \longrightarrow \text{Productos} \qquad \textbf{(c)}$$

a C_A^2 y $C_A C_B$, respectivamente, mientras que en el caso



$$A + 2\,B \longrightarrow \text{Productos} \qquad \textbf{(d)}$$



ó

$$2\,A + B \longrightarrow \text{Productos} \qquad \textbf{(e)}$$

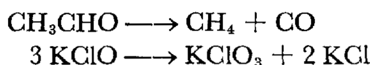
a $C_A C_B^2$ y $C_A^2 C_B$. Estas proporcionalidades indican las diferentes funciones con la concentración obtenidas a una temperatura constante para las diversas reacciones, y para distinguirlas se usa el término: *orden de reacción,* que significa *la suma de todos los exponentes a que se encuentran elevadas las concentraciones en la ecuación de velocidad.* Así, cuando la velocidad de una reacción está dada por

$$\frac{-dC}{dt} = kC_1^{n_1}C_2^{n_2}C_3^{n_3} \cdots \qquad (1)$$

donde k es una constante, los órdenes de reacción de los constituyentes individuales son n_1, n_2, n_3, etc., y el orden total, n, es

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots \qquad (2)$$

En los ejemplos incluidos desde (a) a (e) el orden de la reacción es idéntico al número de las moléculas reaccionantes que participan en el proceso. Así, la reacción de primer orden (a) es también *unimolecular*, las de segundo orden (b) y (c) son *bimoleculares*, mientras que las de tercero (d) y (c) son *trimoleculares*. Aunque esta identidad del orden de una reacción con el número de moléculas que reaccionan como se encuentra establecida en la ecuación estequiométrica se observa en muchas ocasiones, no se cumple siempre. En las reacciones



$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$
$$3\,KClO \longrightarrow KClO_3 + 2\,KCl$$

podríamos anticipar *a priori* que la primera es de primer orden, y la segunda de tercero. En realidad ambas reacciones son de segundo orden. Por estas consideraciones, debe hacerse una distinción entre el número de moléculas que participan en una reacción o *el grado molecular*, es decir, el número de moléculas comprendidas en la etapa conducente a la reacción, y el orden de ésta. Según la primera, las reacciones son unimoleculares, bimoleculares, etc., dependiendo de si una, dos o más moléculas están involucradas en la velocidad de la etapa determinante. Por otra parte, el término orden de reacción se aplica a la dependencia de la velocidad observada con las concentraciones de los reactivos.

Es evidente que el orden, o con este fin el grado molecular, de una reacción no son predecibles siempre a partir de las ecuaciones estequiométricas de una reacción sino que cada una de ellas debe investigarse cinéticamente para conocer el orden y grado molecular. Además, hay que tener un cuidado especial en la interpretación del orden de una reacción observada, y en inferir del mismo el grado molecular y el mecanismo del proceso. Cuando el orden de una reacción concuerda con la ecuación de la velocidad obtenida mediante la aplicación de la ley de masas a la ecuación estequiométrica de la reacción, es bastante seguro suponer que la reacción procede según la ecuación química. Si no es así, hay que idear un mecanismo acorde con el orden de la reacción observada y con la ecuación total del proceso.

Al desarrollar las ecuaciones de velocidad en las reacciones de diversos órdenes procederemos con el supuesto de que el grado molecular y el orden son idénticos y cuando sea necesario haremos distinción entre los dos.

REACCIONES DE PRIMER ORDEN

Según la ley de acción de masas la velocidad de cualquier reacción monomolecular



$$A \longrightarrow \text{Productos} \qquad \textbf{(3)}$$

debe ser en cualquier instante t proporcional a la concentración de A, C_A, presente en ese momento, es decir,

$$\frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A \tag{4}$$

El factor de proporcionalidad k_1 se denomina *velocidad específica* o *constante de velocidad específica* de la reacción de primer orden. Al hacer $C_A = 1$ en la ecuación (4) se deduce que su significado es la velocidad de la reacción cuando la concentración de A es constante e igual a la unidad. Las dimensiones de k_1 se deducen de la ecuación $k_1 = (-1/C_A)(dC_A/dt)$, que son el recíproco del tiempo, esto es, la frecuencia. Para cualquier reacción de primer orden, k_1 debe ser una constante característica de la reacción, independiente de la concentración y función únicamente de la temperatura.

Antes de proceder a integrar esta ecuación diferencial, es aconsejable transformarla. Para hacerlo designemos por a la concentración inicial de A, y por x el decremento de A durante el tiempo t. Entonces $C_A = a - x$ en el instante t,

$$\frac{-dC_A}{dt} = \frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

y la ecuación (4) se convierte en

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \tag{5}$$

que nos da la velocidad de una reacción de primer orden, en función de la concentración inicial y de la cantidad de sustancia que ha reaccionado. Al integrar la ecuación (5) teniendo en cuenta que al comenzar la reacción $t = 0$ y $x = 0$, y que después de un tiempo t, $x = x$, resulta:

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\Big[-\ln(a-x)\Big]_0^x = \Big[k_1 t\Big]_0^t$$

$$\ln\frac{a}{a-x} = k_1 t \tag{6}$$

Cualquier reacción de primer orden debe satisfacer la ecuación (6). Para conocer si una particular la obedece, existen diversos métodos. El primero es disponer de la concentración inicial y otras, a ciertos intervalos de tiempo, t del reactivo, a, $(a - x)$, etc., las cuales se reemplazan en la ecuación proporcionando el valor de k_1. Si la reacción es de primer orden, se obtienen una serie de valores de k_1 que son iguales dentro del margen de error de la experiencia. Sin embargo, si aquellos valores presentan un alza

apreciable, la reacción no es de primer orden y, entonces, deben probarse otras para encontrar la que satisfaga los datos observados.

La ecuación (6) puede comprobarse también gráficamente. Reordenándola resulta

$$\ln (a - x) = -k_1 t + \ln a$$

$$\log_{10} (a - x) = \left(\frac{-k_1}{2.303}\right) t + \log_{10} a \tag{7}$$

Como para cualquier experimento a es una constante, una gráfica de $\log (a - x)$ contra t nos da una línea recta, en la cual la intersección en el eje y será el $\log_{10} a$ y la pendiente es: $(-k_1/2.303)$. Por lo tanto, cuando se construye una gráfica a partir de los datos experimentales y se obtiene una relación lineal, tenemos una reacción de primer orden; y, de su pendiente, se deduce que k_1 vale

$$k_1 = -2.303 \text{ (pendiente)} \tag{8}$$

Existe un tercer procedimiento de probar las reacciones de primer orden conocido como *método de vida fraccional,* en el cual el tiempo necesario para descomponer una fracción definida de reactivo, ordinariamente la mitad se determina para cierto número de valores diferentes de a. Cuando la mitad del reactivo se ha descompuesto, $a - x = a/2$, y el tiempo, $t_{1/2}$, necesario para llevar a cabo esta descomposición vale según la ecuación (6)

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a/2}$$
$$= \frac{\ln 2}{k_1} \tag{9}$$

La cantidad $t_{1/2}$ es el *período de vida media de la reacción.* De acuerdo con la ecuación (9) *el período de vida media de una reacción de primer orden es independiente de la concentración inicial.* Con otras palabras, en reacción de primer orden se tarda el mismo tiempo para llegar a la mitad de la concentración inicial, tanto si ésta es elevada o baja. La tabla 13–1 nos enseña que este requisito lo cumplen las reacciones de primer orden, como en el caso de la descomposición térmica de la acetona gaseosa a 601°C. Aunque la concentración inicial de la acetona varía unas cuatro veces, el período de vida media permanece sin embargo constante dentro de los límites de medición experimental. Al tomar un promedio de $t_{1/2} =$ 81 segundos, hallamos para la constante de velocidad de esta reacción,

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{81}$$
$$= 0.0086 \text{ seg}^{-1}$$

Al calcular las constantes de velocidad es práctica común expresar el tiempo en minutos o segundos. Sin embargo, en ocasiones se expresa también en horas o, incluso, días. Las concentraciones deben expresarse en moles por litro invariablemente, cuando las reacciones son en solución; o, en estas unidades u otras adecuadas de presión, cuando se trata de gases.

TABLA 13–1. Período de vida media de la descomposición térmica de la acetona a 601°C *

a (mm Hg)	$t_{1/2}$ (seg)
98	86
192	78
230	85
296	80
362	77

* Hinshelwood y Hutchison, *Proc. Roy. Soc.*, 111A, 345 (1926).

En cualquier caso, para claridad total, deben establecerse las unidades de tiempo y concentración que determinan a k, lo mismo que su temperatura. Sin embargo, en el caso de las reacciones de primer orden, y *sólo en éstas,* no importan las unidades en que se expresa la concentración, puesto que k_1 depende de la relación de las dos concentraciones. En consecuencia, en tanto a y $a - x$ se expresen en las mismas unidades, el valor de la relación permanece invariable, y pueden emplearse cualesquiera unidades.

EJEMPLOS DE REACCIONES DE PRIMER ORDEN

En este grupo se encuentran las disociaciones térmicas del óxido nitroso, pentóxido de nitrógeno, acetona, aldehído propiónico, algunos éteres alifáticos, compuestos azo, aminas, bromuro etílico, y la isomerización del d-pineno al dipenteno. Como ejemplo típico de estas descomposiciones térmicas se encuentran las del azoisopropano a hexano y nitrógeno



$$(CH_3)_2CHN{=}NCH(CH_3)_2 \longrightarrow N_2 + C_6H_{14}$$

investigado por Ramsperger[1] en el intervalo de presión de 0.0025 a 46 mm de Hg y de temperatura entre 250 y 290°C. La velocidad de reacción fue estudiada por mediciones de presión realizadas con un instrumento McLeod. Los únicos datos necesarios son la presión inicial del reactivo y las totales a diversos grados de descomposición. De estas presiones se calcula la cons-

[1] Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 714 (1928).

tante de velocidad del proceso de la manera siguiente: Si designamos por P_i a la presión inicial del azoisopropano, P a la total, P_A y x la presión y descenso de la misma en el instante t, entonces en cada etapa de la reacción se verifica, $P_A = P_i - x$, $P_{N_2} = P_{C_6H_{14}} = x$, y la presión total del sistema será

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_{N_2} + P_{C_6H_{14}} \\ &= (P_i - x) + x + x \\ &= P_i + x \end{aligned}$$

De esta ecuación hàllamos $x = P - P_i$, y al sustituir este valor de x en $P_A = P_i - x$, obtendremos

$$\begin{aligned} P_A &= P_i - x \\ &= P_i - (P - P_i) \\ &= 2P_i - P \end{aligned}$$

Como a en la ecuación (6) es proporcional a P_i, y $(a - x)$ lo es a P_A, la expresión de k_1 vale,

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{P_i}{P_A} \\ &= \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{P_i}{2P_i - P} \end{aligned}$$

Las constantes así calculadas a partir de los datos experimentales en una serie típica de mediciones a 270°C se muestran en la tabla 13–2. La columna 1 da el tiempo en segundos, la 2 la presión total P, y la 3 los valores de k_1.

TABLA 13-2. Descomposición del azoisopropano a 270°C

t (seg)	P (mm Hg)	k_1 (seg^{-1})
0	35.15	—
180	46.30	2.12×10^{-3}
360	53.90	2.11
540	58.85	2.07
720	62.20	2.03
1020	65.55	1.96
		Media = 2.06×10^{-3}

P_i es la presión del sistema cuando $t = 0$, que en la experiencia en cuestión era 35.15 mm de Hg. Como k_1 presenta una constancia satisfactoria, la descomposición del azoisopropano será una reacción de primer orden.

Un ejemplo de reacción de primer orden en solución es la descomposición del cloruro de diazobenceno, $C_6H_5N{=}NCl$, en agua. Este compuesto

conocido sólo en solución, se disocia fácilmente al calentar, con liberación de nitrógeno, el cual se utiliza para determinar el decrecimiento de concentración de la sal diazo. Cain y Nicoll[2] utilizaron este hecho en el estudio de la cinética de esta reacción. Para ello prepararon una solución fresca de sal que calentaban rápidamente a la temperatura deseada, y dejaban que la reacción prosiguiera en un termostato, siguiendo el curso de la reacción mediante una bureta de gas donde se determina el volumen V, de nitrógeno desprendido en diversos intervalos de tiempo. Para completar los datos requeridos, la concentración inicial, expresada en centímetros cúbicos de nitrógeno V_0, se calculaba a partir del compuesto de diazo originalmente presente. En función de V_0 y V, se deduce que la constante de velocidad de la reacción es:

$$k_1 = \frac{2.303}{t}\log_{10}\left(\frac{a}{a-x}\right) = \frac{2.303}{t}\log_{10}\left(\frac{V_0}{V_0-V}\right)$$

En la figura 13–1 se dan los resultados de una experiencia hecha a 50°C con cierta cantidad de cloruro de diazobenceno equivalente a 58.3 cc de ni-

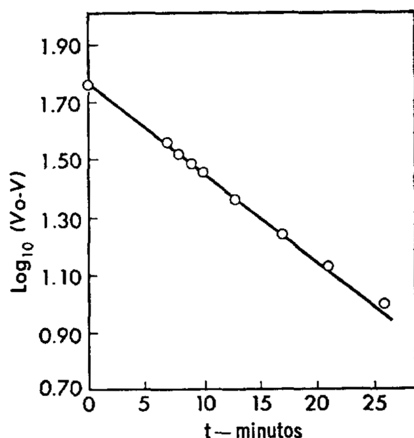


Figura 13–1. Gráfica del $\log_{10}(V_0 - V)$ contra t en la descomposición del cloruro de diazobenceno a 50°C.

trógeno, y se hace una representación gráfica del $\log_{10}(V_0 - V)$ contra t. La gráfica es lineal con una pendiente $= -0.0308$. En consecuencia,

$$\begin{aligned} k_1 &= -2.303 \text{ (pendiente)} \\ &= -2.303\,(-0.0308) \\ &= 0.0709 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Podemos citar otros ejemplos de reacciones de primer orden en solución, como la descomposición del pentóxido de nitrógeno y la isomerización del *d*-pineno en diversos solventes orgánicos, la descomposición de los ácidos

[2] Cain y Nicoll, *J. Chem. Soc.*, 81, 1412 (1902).

malónico, tricloroacético, y acetondicarboxílico en agua, y la disociación de algunas sales de diazonio en igual solvente.

REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN

Una reacción bimolecular cualquiera se representa en general así



$$A + B \longrightarrow \text{Productos} \tag{10}$$

Si designamos por a y b las concentraciones iniciales de A y B respectivamente, y por x el decremento en concentración de cada uno en el tiempo t, entonces las de A y B serán $(a - x)$ y $(b - x)$, y la velocidad de la ecuación para la reacción de segundo orden es

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x) \tag{11}$$

Aquí k_2 es la constante de velocidad específica de tal reacción y es igual a la velocidad cuando A y B son la unidad. Sus dimensiones son $C^{-1}t^{-1}$, y su magnitud depende de la naturaleza de la reacción, la temperatura, y las unidades en que se expresa t y C. La integración de esta ecuación, teniendo en cuenta que $x = 0$ cuando $t = 0$, nos da

$$k_2 = \frac{2.303}{t(a - b)} \log_{10} \frac{b(a - x)}{a(b - x)} \tag{12}$$

ecuación que debe obedecer cualquier reacción de segundo orden, y que se simplifica si A y B se encuentran presentes en igual concentración inicial o cuando A y B son iguales, como en el caso



$$2\,A \longrightarrow \text{Productos} \tag{13}$$

En estas condiciones la ecuación (11) se reduce a

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)^2 \tag{14}$$

y por integración se transforma en

$$\left(\frac{1}{a - x}\right) = k_2 t + \frac{1}{a} \tag{15}$$

o

$$k_2 = \frac{1}{at}\left(\frac{x}{a - x}\right) \tag{16}$$

Estas expresiones obtenidas para las reacciones de segundo orden se comprueban por los mismos procedimientos que las de primero. Los valores de a, b y x, ó de a y x junto con t se remplazan y se calcula k_2 o bien se de-

termina esta constante gráficamente. En este caso, es mejor escribir la ecuación (12) de la manera siguiente:

$$\frac{2.303}{(a-b)}\log_{10}\left(\frac{a-x}{b-x}\right)=k_2t-\frac{2.303}{(a-b)}\cdot\log_{10}\left(\frac{b}{a}\right) \tag{17}$$

de la cual vemos que puesto que k_2, a y b son constantes en un experimento dado, la gráfica del lado izquierdo de esta ecuación contra t debería dar una línea recta con una pendiente igual a k_2. Por otro lado, para comprobar la ley de la velocidad cuando las concentraciones son iguales, se usa la ecuación (15). Según ésta, una gráfica de $1/(a-x)$ contra t debería ser lineal, con una pendiente igual a k_2 y una intersección en el eje de las y igual a $1/a$.

El método de vida media no puede utilizarse con reacciones donde las concentraciones de A y B son diferentes, pero es utilizable cuando son iguales, o cuando las moléculas que reaccionan son idénticas. En estos casos $x=a/2$ en el punto de vida media, y su período, $t_{1/2}$, se deduce de la ecuación (16)

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{1}{k_2}\cdot\frac{(a/2)}{a(a/2)} \\ &= \frac{1}{k_2a} \end{aligned} \tag{18}$$

es decir, *para una reacción de segundo orden el período de vida media es inversamente proporcional a la primera potencia de la concentración inicial.* Si conocemos $t_{1/2}$ y a, se evalúa fácilmente k_2 por medio de la ecuación (18).

Puede establecerse como regla general que el período de la vida media para cualquier reacción de orden n es inversamente proporcional a la potencia $(n-1)$ de la concentración inicial, es decir,

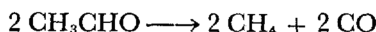
$$t_{1/2}\propto\frac{1}{a^{n-1}} \tag{19}$$

La constante de proporcionalidad de la ecuación (19) depende del orden de la reacción y es $(\ln 2)/k_1$ para el primer orden, $1/k_2$ en el segundo, y $3/2\,k_3$ en las del tercer orden.

EJEMPLOS DE LAS REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN

Son reacciones típicas y comunes de este grupo las homogéneas de gas, y en ellas se incluyen las diversas disociaciones térmicas, como las del yoduro de hidrógeno, dióxido de nitrógeno, ozono, monóxido de cloro, cloruro de nitrosilo, formaldehído y acetaldehído; la combinación de hidrógeno y yodo para producir yoduro de hidrógeno; la polimerización del eteno; la hidrogenación del etileno, y otras. El comportamiento de tales reacciones se pone de manifiesto en la descomposición del acetaldehído. Hinshelwood y Hut-

chison [3] investigaron esta reacción, encontrando que era casi totalmente homogénea y procedía según



$$2\,CH_3CHO \longrightarrow 2\,CH_4 + 2\,CO$$

Como en este caso hay un incremento en la presión a volumen constante, el cambio observado con un manómetro que lleva el sistema, se puede emplear para seguir el curso de la reacción. A partir de estas mediciones de presión, se calcula k_2 como se indica a continuación.

Si designamos por P_i a la presión inicial del acetaldehído y x el decremento en la presión después de un tiempo t, entonces la presión del reactivo en este momento es $(P_i - x)$. Cuando la presión del acetaldehído disminuye cierto valor x, las del metano y monóxido de carbono se incrementarán en esa misma cantidad. Así obtendremos para la presión total del sistema, P,

$$\begin{aligned} P &= P_{CH_3CHO} + P_{CH_4} + P_{CO} \\ &= (P_i - x) + x + x \\ &= P_i + x \end{aligned}$$

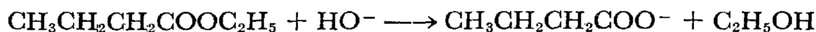
de la cual se deduce que x vale $x = P - P_i$. Como $P_i - x$ es proporcional a $(a - x)$ y P_i lo es de a, al remplazar estos valores en la ecuación (16) obtenemos para k_2

$$\begin{aligned} k_2 &= \frac{1}{at}\left(\frac{x}{a - x}\right) \\ &= \frac{1}{P_i t}\left(\frac{x}{P_i - x}\right) \end{aligned}$$

En la tabla 13–3 se dan los valores obtenidos por Hinshelwood y Hutchison en esta reacción durante la experiencia, a 518°C con una presión inicial de acetaldehído igual a 363 mm de Hg. La constancia de k_2 confirma tanto el orden de la reacción como lo correcto de la formulación.

Entre las muchas reacciones en solución de segundo orden podemos mencionar a la saponificación de los diversos ésteres por bases, la conversión de las nitroparafinas a aci-nitroparafinas por las bases, las reacciones de los haluros alquílicos con aminas, la hidrólisis de ésteres, amidas y acetales, las esterificaciones de los ácidos orgánicos, la combinación de los iones NH_4^+ y CNO^- para formar urea, y las reacciones de los bromoacetatos con los tiosulfatos y tiocianatos.

Como prototipo señalaremos la saponificación del butirato de etilo mediante los iones oxhidrilo en solución acuosa, esto es,



$$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5 + HO^- \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COO^- + C_2H_5OH$$

estudiada por Williams y Sudborough [4] a 20°C. La mezcla de reacción se

[3] Hinshelwood y Hutchison, *Proc. Roy. Soc.*, **111A**, 380 (1926).
[4] Williams y Sudborough, *J. Chem. Soc.*, **101**, 415 (1912).

TABLA 13–3. Descomposición térmica del acetaldehído a 518°C (P_i = 363 mm Hg)

t (seg)	$x = P - P_i$ (mm Hg)	$k_2 = \frac{1}{P_i t}\left(\frac{x}{P_i - x}\right)$
42	34	6.79×10^{-6}
73	54	6.59
105	74	6.71
190	114	6.64
242	134	6.66
310	154	6.55
384	174	6.61
480	194	6.59
665	224	6.68
840	244	6.72
1070	264	6.86
1440	284	6.88
	Promedio =	6.69×10^{-6} mm^{-1} seg^{-1}

preparó poniendo en contacto soluciones de butirato de etilo e hidróxido de bario de manera que se formase una concentración inicial a de éster y b de base. El curso de la reacción se determinaba eliminando periódicamente muestras de solución y valorándolas con ácido tipo, para determinar la concentración del hidróxido de bario sin reaccionar. Las concentraciones de base determinadas de esta manera, dan directamente $(b - x)$, mientras que a menos la cantidad de base que ha reaccionado nos da $(a - x)$. La tabla 13–4 muestra alguno de los datos obtenidos de esta manera, y los valo-

TABLA 13–4. Saponificación del butirato de etilo mediante hidróxido de bario a 20°C

t (min)	$a - x$ (unidades arbitrarias)	$b - x$	k_2 [ec. (12)]
0	19.75	20.85	—
5	14.75	15.85	0.0032
17	9.40	10.50	0.0030
36	5.93	7.03	0.0029
65	3.57	4.67	0.0030

res de k_2 calculados de aquéllos mediante la ecuación (12). Como comprobación se busca una representación gráfica de la ecuación (17) para ver si se obtiene una línea recta. Tal gráfica, dada en la figura 13–2, resulta lineal.

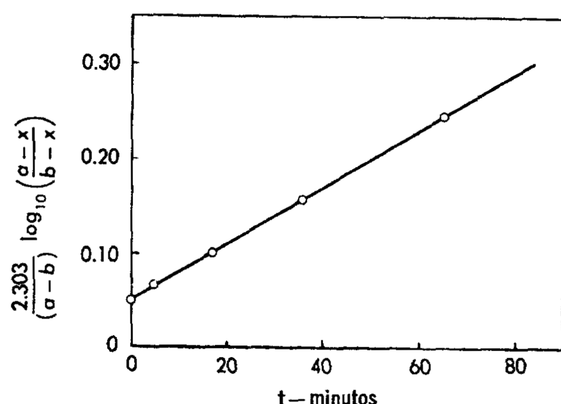


Figura 13–2. Gráfica de $\frac{2.303}{(a-b)} \log_{10} \frac{(a-x)}{(b-x)}$ contra t en la saponificación del butirato de etilo a 20°C.

REACCIONES DE TERCER ORDEN

El tipo más general de reacción trimolecular es aquélla en que intervienen tres moléculas distintas, es decir,



$$A + B + C \longrightarrow \text{Productos} \tag{20}$$

Si se encuentran presentes todos los reactivos a distintas concentraciones iniciales a, b, c, y x es el decremento de concentración de cada uno, al cabo del tiempo t, resulta la ecuación de la velocidad de orden tercero siguiente:

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a - x)(b - x)(c - x) \tag{21}$$

La forma integrada de (21) es muy compleja. En el caso más simple, cuando dos de las concentraciones iniciales son iguales, es decir $a = b$, la ecuación (21) se reduce a

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a - x)^2(c - x) \tag{22}$$

que por integración da para k_3

$$k_3 = \frac{1}{t(c-a)^2}\left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \ln\frac{c(a-x)}{a(c-x)}\right] \tag{23}$$

Por otra parte, cuando dos moléculas son idénticas, como en



$$2\,A + B \longrightarrow \text{Productos} \tag{24}$$

las concentraciones en cualquier instante son $(a - 2x)$ y $(b - x)$. Entonces

la ecuación de la velocidad es

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a - 2\,x)^2(b - x) \tag{25}$$

y k_3 estará dado por

$$k_3 = \frac{1}{t(2\,b - a)^2}\left[\frac{2\,x(2\,b - a)}{a(a - 2\,x)} + \ln\frac{b(a - 2\,x)}{a(b - x)}\right] \tag{26}$$

El caso más sencillo es una reacción del tipo



$$3\,A \longrightarrow \text{Productos} \tag{27}$$

o la reacción (20) cuando $a = b = c$. Entonces la ecuación de la velocidad es

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a - x)^3 \tag{28}$$

y por integración

$$k_3 = \frac{1}{2\,t}\left[\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] \tag{29}$$

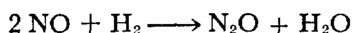
$$= \frac{1}{2\,ta^2}\left[\frac{x(2\,a - x)}{(a - x)^2}\right] \tag{30}$$

De la ecuación (30) se deduce que el período de vida media es

$$t_{1/2} = \frac{3}{2\,k_3a^2} \tag{31}$$

y de aquí vemos que en tal relación $t_{1/2}$ es inversamente proporcional a a^2.

Sólo cinco reacciones de gas homogéneas se conocen como de tercer orden, y cada una de ellas comprende la interacción del óxido nítrico con el cloro, bromo, oxígeno, hidrógeno o deuterio. Como un ejemplo de una de éstas tomaremos el trabajo de Hinshelwood y Green [5] en la reacción



$$2\,NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

Cuando hay un exceso de hidrógeno, k_3 estará dada por la ecuación (26). Ahora bien en el instante t' cuando el óxido nítrico se ha consumido la mitad $2\,x = a/2$, y esta ecuación se convierte en

$$k_3 = \frac{1}{t'(2\,b - a)^2}\left[\frac{2\,b - a}{a} + \ln\frac{2\,b}{4\,b - a}\right] \tag{32}$$

Esta es la relación de Hinshelwood y Green usada para evaluar k_3 a partir de las diversas presiones iniciales de óxido nítrico ($a = P_{NO}$) e hidrógeno ($b = P_{H_2}$), y los tiempos de observación, t', de la descomposición media

[5] Hinshelwood y Green, *J. Chem. Soc.*, 128, 730 (1926).

del óxido nítrico. Sus resultados, dados en la tabla 13–5, proporcionan constantes suficientemente satisfactorias, e indican que la reducción del óxido nítrico por el hidrógeno es una reacción de tercer orden.

Entre las reacciones en solución que son de tercer orden se encuentran la oxidación del sulfato ferroso en agua, la que existe entre los iones de

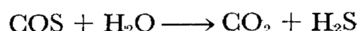
TABLA 13–5. Cinética de la reacción
$2\,NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ a 826°C

P_{NO} (mm Hg)	P_{H_2} (mm Hg)	t' (seg)	k_3
110	316	270	1.19×10^{-7}
152	404	204	0.91
359	400	89	1.12
144	323.5	227	1.10
181	209.5	264	1.39
370	376	92	1.17
300	404	100	1.09
232	313	152	1.19

yoduro y férricos en solución acuosa, y la acción entre el cloruro de benzoilo y los alcoholes en solución de éter. La descomposición del ácido hipobromoso a un pH constante, en el intervalo de 6.4 a 7.8, es también de tercer orden respecto al ácido.[6]

REACCIONES SEUDOMOLECULARES

Hay muchas reacciones que obedecen una ecuación de velocidad de primer orden, aunque en realidad son bi o trimoleculares. Como ejemplo de ellas podemos señalar la descomposición del sulfuro de carbonilo en agua, esto es,



$$COS + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2S$$

De acuerdo con la ley de acción de masas, esta reacción debería ser de segundo orden, con la velocidad dependiente de la concentración tanto del sulfuro de carbonilo como del agua. En realidad, se encuentra que la velocidad es de primer orden en relación con el sulfuro de carbonilo e independiente del agua. Las reacciones que presentan este comportamiento se llaman *seudomoleculares*.

La naturaleza seudomonomolecular del caso en estudio se explica por el hecho de que el agua está presente en tal exceso que su concentración permanece prácticamente constante durante el curso de la reacción. Bajo

[6] Prutton y Maron, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1652 (1935).

estas condiciones $b - x = b$, y

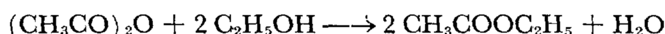
$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)b \tag{33}$$

Por integración de ésta obtenemos:

$$k = bk_2 = \frac{2.303}{t}\log_{10}\frac{a}{a - x} \tag{34}$$

que es la ecuación de una reacción de primer orden. Es evidente sin embargo, que la nueva constante k no es independiente de la concentración, como sucede con las constantes de primer orden verdaderas, sino que pueden variar con b cuando ésta varía apreciablemente. En este caso, la constante verdadera k_2 se obtiene desde k al dividir ésta por b.

Aparecen reacciones seudomoleculares siempre que uno o más reactivos permanecen constantes durante el curso de una experiencia. Este es el caso de aquéllas que tienen lugar en disolventes que son uno de los reactivos, como en el caso de la descomposición del sulfuro de carbonilo en agua, o la esterificación del anhídrido acético en alcohol



$$(CH_3CO)_2O + 2\,C_2H_5OH \longrightarrow 2\,CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Lo mismo es válido en las reacciones catalizadas, en el caso de que la concentración del catalizador no cambie. La descomposición de la diacetonalcohol

TABLA 13–6. Descomposición de la diacetonalcohol en agua a 25°C * (Catalizador: NaOH)

C Conc. de NaOH	k (min^{-1})	$k_2 = k/C$
0.0205	0.0455	2.22
0.0292	0.0651	2.23
0.0518	0.1160	2.24
0.0710	0.1576	2.22
0.1045	0.2309	2.21

* LaMer y Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2674 (1935).

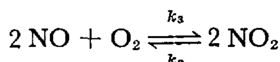
en acetona en solución acuosa está catalizada por los iones oxhidrilo, con la velocidad proporcional a la concentración del alcohol y de la base. Como la concentración de ésta no cambia para una misma experiencia, la ecuación de velocidad se reduce a una de primer orden respecto al alcohol. Pero las constantes de velocidad k obtenidas a distintas concentraciones de base no son iguales, como se observa en la tabla 13–6. Para obtener de ellas la constante real de velocidad de segundo orden, debemos dividir los valores

de k obtenidos, por la concentración de los iones oxhidrilo. Si lo hacemos se obtienen excelentes resultados en los valores de k_2, como lo indica la columna 3.

REACCIONES REVERSIBLES O EN OPOSICION

La formulación anterior de las ecuaciones de velocidad comprenden la suposición tácita de que el proceso se efectúa en la dirección indicada sin una tendencia en sentido contrario. Supuesto justificable sólo en aquellas reacciones cuyo punto de equilibrio, está muy desplazado del lado de los productos; cuando no sucede así, los productos formados inician una reacción opuesta cuya velocidad incrementa conforme se acumulan los mismos, alcanzando finalmente un valor igual al de formación de los productos. En este momento la velocidad total se hace igual a cero, y el sistema estará en equilibrio.

Las reacciones que exhiben esta tendencia a invertirse se denominan *reversibles* o de *oposición*. Como ilustración de una de ellas, y del procedimiento que estamos tratando, podemos elegir la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno,



$$2\,NO + O_2 \underset{k_2}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} 2\,NO_2$$

investigado por Bodenstein y Lindner.[7] Estos encontraron que debajo de los 290°C, la velocidad de la reacción hacia la formación de dióxido de nitrógeno es de tercer orden y procede sin complicaciones en la forma descrita. Sin embargo, por encima de esta temperatura la velocidad de disociación se hace apreciable y conduce a un decremento en la velocidad de desaparición del óxido nítrico y oxígeno. Para dar cuenta de esta reacción inversa procederemos así: Designamos por a y b a las concentraciones iniciales del óxido nítrico y oxígeno respectivamente, y x la cantidad de oxígeno que ha reaccionado en el tiempo t. En este instante la concentración del óxido nítrico es $(a - 2\,x)$, la del oxígeno $(b - x)$, y la del dióxido de nitrógeno formado $2\,x$. Por tanto, la velocidad de formación del dióxido de nitrógeno es:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_f = k_3(a - 2\,x)^2(b - x) \tag{35}$$

y la de la reacción inversa

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_r = k_2(2\,x)^2 \tag{36}$$

como estas velocidades son opuestas entre sí, la final resultante dx/dt, debe

[7] Bodenstein y Lindner, *Z. physik. Chem.*, **100**, 87 (1922).

ser igual a la diferencia entre ambas, es decir,

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_f - \left(\frac{dx}{dt}\right)_r$$
$$= k_3(a - 2\,x)^2(b - x) - k_2(2\,x)^2 \quad (37)$$

Esta ecuación comprende dos constantes, y por lo tanto se requiere otra relación entre k_3 y k_2 antes de poder evaluarlas. Para obtenerla utilizamos el hecho de que cuando la relación alcanza el equilibrio $dx/dt = 0$, y, por lo tanto

$$k_2 = \frac{k_3(a - 2\,x_e)^2(b - x_e)}{(2\,x_e)^2} \quad (38)$$

donde x_e es el valor de x en el equilibrio. Al sustituir este valor de k_2 en la forma integrada de la ecuación (37), se obtiene una expresión que involucra a k_3 únicamente utilizable para comprobar la cinética de la reacción. Se observará que se requiere no sólo las concentraciones iniciales y x en los diversos tiempos, sino también el valor de x_e, que se determina dejando proceder la reacción hasta que ésta alcanza el equilibrio y haciendo la medición correspondiente.

La tabla 13–7 muestra algunos resultados obtenidos por Bodenstein y Lindner durante una experiencia a 339°C. La columna 2 da los valores

TABLA 13–7. Cinética de la reacción
$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$ a 339°C

t (min)	k_3 [ec. (35)]	k_3 [ec. (37)]
4	0.58×10^{-5}	0.58×10^{-5}
5	0.58	0.59
6	0.57	0.59
8	0.54	0.58
10	0.53	0.59
12	0.50	0.59
17	0.46	0.61
22	0.37	0.63

calculados de k_3 usando únicamente la ecuación (35), mientras la 3 los proporciona debidamente corregidos teniendo en cuenta la reacción de oposición. Mientras las constantes en la columna 2 disminuyen de manera regular con el tiempo, las de la columna 3 son constantes y confirman la aplicabilidad de la ecuación (37) en esta reacción.

Otras reacciones reversibles que pueden tratarse de manera análoga a la descrita son la mutarrotación de la glucosa, la combinación del hidrógeno y yodo, la hidrogenación del etileno, y la hidrólisis de algunos ésteres.

REACCIONES CONSECUTIVAS

Las reacciones químicas



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad (39)$$

que proceden de los reactivos a los productos a través de etapas intermedias se denominan *reacciones consecutivas*. En este caso, cada etapa posee su velocidad y constante de velocidad propias. Además, si medimos alguna de estas velocidades o la combinación de todas ellas, se observa que dependen de las magnitudes relativas de sus constantes de velocidad en cada etapa. Es un hecho bien establecido que en cualquier secuencia de reacciones de velocidad variable la más lenta determina la velocidad global. Lo cual, lógicamente, es forzoso puesto que cualquier etapa tiene que esperar a otra para proseguir. En consecuencia, si, en una reacción tal como la representada por la ecuación (39), $k_1 \gg k_2$, la conversión de B a C determinará la velocidad de formación del producto. Por otra parte, si $k_2 \gg k_1$, la formación de B a partir de A gobernará la velocidad, y se producirá C desde B tan pronto como aparece este último. Sin embargo, cuando k_1 y k_2 son comparables en magnitud, la velocidad de la reacción total depende de ambas constantes, y la situación se hace más compleja.

Un caso de una reacción consecutiva que procede en dos etapas con constantes de velocidad muy diferentes es la descomposición del hipoclorito de sodio en soluciones alcalinas. Aunque la ecuación estequiométrica del proceso



$$3\,NaClO \longrightarrow 2\,NaCl + NaClO_3 \qquad \textbf{(40)}$$

sugiere una reacción de tercer orden, en realidad es de segundo. Para explicar este resultado se ha sugerido que la reacción procede en dos etapas, la primera de las cuales es



$$2\,NaClO \longrightarrow NaCl + NaClO_2 \qquad \textbf{(40a)}$$

y la segunda



$$NaClO_2 + NaClO \longrightarrow NaCl + NaClO_3 \qquad \textbf{(40b)}$$

La suma de las ecuaciones (40a) y (40b) es (40). Para decidir cuál de estas reacciones es la que determina la velocidad, Förster y Dolch[8] investigaron no sólo la descomposición del hipoclorito sódico sino también la reacción entre el clorito sódico y el hipoclorito para formar clorato. Encontraron que la velocidad de la última reacción es aproximadamente 25 veces mayor que la primera, y en consecuencia la velocidad de la ecuación (40a) debe controlar la de la reacción total dada por (40).

[8] Förster y Dolch, *Z. Elektrochem.*, **23**, 137 (1917).

El análisis matemático exacto de las reacciones consecutivas con las constantes de velocidad comparables es por regla general muy difícil de realizar a menos que las reacciones sean de la naturaleza más simple, como aquélla dada en la ecuación (39). Para mostrar el procedimiento de resolución, designemos por a la concentración inicial de A, x la cantidad de éste descompuesta en el tiempo t, y por y la concentración de C formada en cada instante. Entonces, en el momento t tendremos $C_A = (a - x)$, $C_C = y$, $C_B = x - y$, puesto que la cantidad total de B originada es x, de la cual se ha descompuesto y para producir C. Desde éstas se deduce que la velocidad de desaparición de A es:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \tag{41}$$

mientras que la velocidad de descomposición de B, que iguala a la de formación de C, vale

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x - y) \tag{42}$$

Para hallar la dependencia de las concentraciones de A, B y C con el tiempo debemos resolver las ecuaciones de velocidad, lo cual se lleva a cabo por integración de la ecuación (41), hallando x, sustituyendo en (42) e integrando esta última. Como resultado obtenemos las siguientes expresiones de las concentraciones:

$$C_A = (a - x) = ae^{-k_1 t} \tag{43a}$$

$$C_B = (x - y) = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{43b}$$

$$C_C = \frac{a}{k_2 - k_1}[(k_2 - k_2 e^{-k_1 t}) - (k_1 - k_1 e^{-k_2 t})] \tag{43c}$$

La figura 13–3 muestra C_A, C_B y C_C como una función del tiempo para $a = 1$, $k_1 = 0.01$ y $k_2 = 0.02$. Se observará que, mientras la concentración de A decae y C se incrementa continuamente, la concentración de B alcanza un máximo y luego disminuye con el tiempo. Este comportamiento de la concentración del producto intermedio es característico de las reacciones consecutivas con valores comparables de las constantes de velocidad y puede usarse para identificarlas. En la práctica la realidad no es tan sencilla, puesto que las etapas intermedias se deducen a partir de la reacción total. Bajo estas condiciones es necesario seguir no sólo la velocidad de desaparición de A, sino las de formación de B y C antes de poder efectuar el análisis de la reacción. Además, con las de orden más elevado el tratamiento matemático se hace tan difícil que es preciso recurrir a artificios para encontrar una solución del proceso cinético. Sin embargo, cierto número de reacciones consecutivas que han podido resolverse, apoyan la validez general del ataque descrito anteriormente.

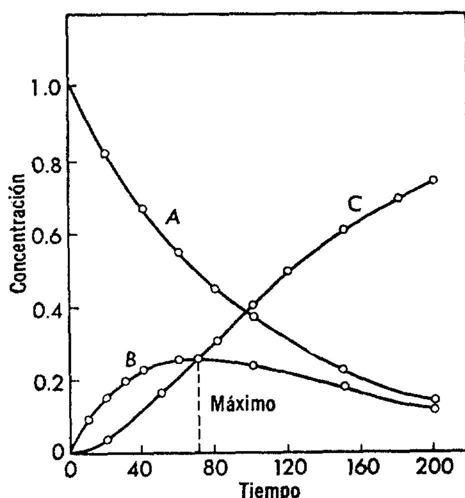
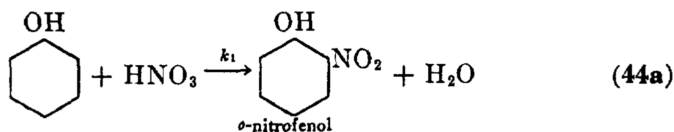


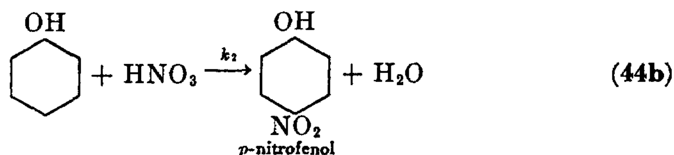
Figura 13–3. Dependencia de la concentración con el tiempo en las reacciones consecutivas.

REACCIONES PARALELAS

En este caso, las sustancias que reaccionan, en lugar de proceder en una dirección dando un conjunto de productos, siguen varios caminos y producen una variedad de aquéllos. Así, en la nitración del fenol, se forman *p*- y *o*-nitrofenoles simultáneamente desde el fenol y ácido nítrico mediante las reacciones:



(44a)



(44b)

Si designamos por a y b las concentraciones iniciales del fenol y ácido nítrico, y por x las cantidades de estas sustancias que reaccionan, entonces en un instante cualquiera la velocidad de formación del *o*-nitrofenol estará dado por

$$\frac{d(o\text{-nitrofenol})}{dt} = k_1(a - x)(b - x) \tag{45}$$

y el del p-nitrofenol mediante

$$\frac{d(p\text{-nitrofenol})}{dt} = k_2(a - x)(b - x) \tag{46}$$

De éstas se deduce que la velocidad de desaparición de los reactivos, dx/dt, es la *suma* de las ecuaciones (45) y (46), es decir,

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x) \tag{47}$$

De igual manera, la relación de la ecuación (45) a (46) nos da

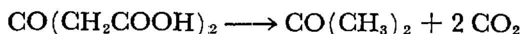
$$\frac{d(o\text{-nitrofenol})}{d(p\text{-nitrofenol})} = \frac{k_1(a - x)(b - x)}{k_2(a - x)(b - x)} = \frac{k_1}{k_2} \tag{48}$$

En consecuencia, si seguimos la desaparición de los reactivos, se halla la suma de las constantes de velocidad, y a partir de las velocidades de formación de los productos individuales es posible obtener la relación k_1/k_2. De esta suma y cociente se evalúan las constantes individuales.

Las reacciones paralelas son muy comunes, especialmente en química orgánica. La reacción que da la máxima cantidad de producto se designa por reacción principial, mientras que las restantes se denominan laterales.

EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE REACCION

El incremento de temperatura conduce a otro muy considerable de la velocidad de reacción y de aquí de las constantes de velocidad. La única excepción conocida a esta regla lo constituye la reacción $2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$ que presenta un coeficiente negativo pequeño de temperatura. Esta rápida aceleración de la velocidad de reacción se observa en la fase gaseosa o líquida, como puede verse desde los datos típicos citados en la tabla 13–8. En la descomposición de segundo orden del acetaldehído en la fase de gas, un aumento de 162°C de temperatura ocasiona un incremento de 450 veces, en la constante de velocidad. Por otra parte, en la descomposición del ácido acetondicarboxílico que es de primer orden,



$$CO(CH_2COOH)_2 \longrightarrow CO(CH_3)_2 + 2\,CO_2$$

y que se efectúa en solución acuosa el incremento de la constante es de 2,200 para un cambio de 60°C únicamente. En esta reacción se encuentran tabulados también los períodos de vida media a diversas temperaturas. Estas muestran un enorme intervalo de variación comprendido entre 28,200 y 12 segundos cuando se pasa desde 0° a 60°C.

TABLA 13–8. Variación de las constantes de velocidad de la reacción con la temperatura

Descomposición de CH_3CHO en fase gaseosa *		Descomposición de $CO(CH_2COOH)_2$ en solución acuosa †		
T°K	k_2 [$seg^{-1}(moles/litro)^{-1}$]	T°K	k_1 (seg^{-1})	$t_{1/2}$ (seg)
703	0.011	273	2.46×10^{-5}	28,200.
733	0.035	283	10.8	6,410.
759	0.105	293	47.5	1,460.
791	0.343	303	163.	425.
811	0.79	313	576.	120.
836	2.14	323	1850.	37.4
865	4.95	333	5480.	12.6

* Hinshelwood y Hutchison, *Proc. Roy. Soc.*, 111A, 380 (1926).
† Wiig, *J. Phys. Chem.*, 34, 596 (1930).

Arrhenius fue el primero en señalar que la variación de las constantes de velocidad con la temperatura se representa por una ecuación análoga a la usada para las constantes de equilibrio, es decir,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{49}$$

En esta *ecuación de Arrhenius*, k es la constante de velocidad de la reacción, T la temperatura absoluta, R la constante de los gases en calorías, y E_a una cantidad característica de la reacción con dimensiones de energía y conocida como *energía de activación*. Desempeña un papel muy importante en cinética química. Su significado se discutirá en seguida.

Al integrar la ecuación (49) bajo el supuesto de que E_a sea una constante, obtenemos

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C'$$

ó

$$\log_{10} k = \left(\frac{-E_a}{2.303\,R}\right)\frac{1}{T} + C \tag{50}$$

donde C' y C son constantes de integración. Sin embargo, al integrar entre los límites $k = k_1$ cuando $T = T_1$ y $k = k_2$ para $T = T_2$, resulta

$$\log_{10} \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303\,R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \tag{51}$$

De la ecuación (51) resulta evidente que tan pronto como conozcamos dos valores de k, a dos temperaturas diferentes, es posible evaluar E_a; o bien,

si tenemos el valor de ésta y el de k a una temperatura dada, es posible calcular esta última constante a otra temperatura.

Para comprobar la validez de la ecuación de Arrhenius recurrimos a la ecuación (50), que al graficarla según $\log_{10} k$ contra $1/T$ debe dar una línea recta con

$$\text{pendiente} = \frac{-E_a}{2.303\,R} \tag{52}$$

y cuya intersección en el eje de las y nos proporciona el valor de C. Por lo tanto, si en tal gráfica se halla una ecuación lineal, queda confirmada su validez. Además, midiendo la pendiente de la línea, se calcula fácilmente E_a por medio de la ecuación (52).

La figura 13–4 nos presenta gráficas del $\log_{10} k$ contra $1/T$ de los datos presentes en la tabla 13–8. Como lo predice la ecuación de Arrhenius, ambas reacciones dan líneas rectas satisfactorias. A partir de ellas encontramos la pendiente de la curva de descomposición del acetaldehído que vale -9920, mientras que la del ácido acetondicarboxílico es -5070. De aquí que la energía de activación de la primera reacción es

$$\begin{aligned} E_a &= -4.58(-9920) \\ &= 45{,}500 \text{ cal mol}^{-1} \end{aligned}$$

y para las segundas

$$\begin{aligned} E_a &= -4.58(-5070) \\ &= 23{,}200 \text{ cal mol}^{-1} \end{aligned}$$

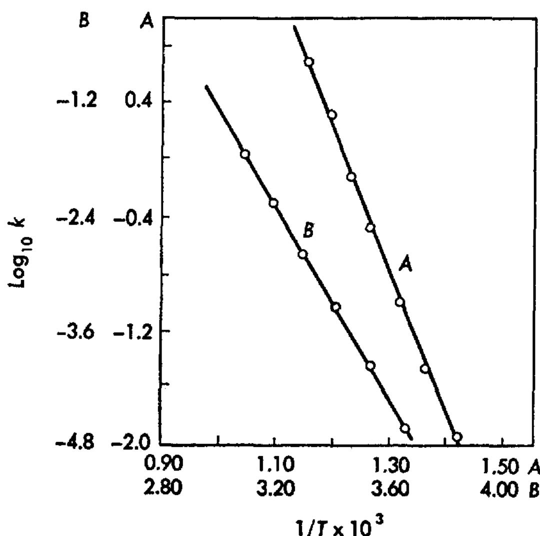


Figura 13–4. Variación de la velocidad de reacción con la temperatura: *A* descomposición de acetaldehído en fase de gas; *B*, descomposición del ácido acetondicarboxílico en solución acuosa.

LA ENERGIA DE ACTIVACION

En las reacciones que comprenden dos o más moléculas es lógico suponer que antes de que proceda, sus moléculas deben estar en contacto, o con otras palabras, deben chocar entre sí. Si el choque es causa suficiente para que se produzca la reacción, la velocidad de reacción debería ser igual a la de choque. Sin embargo, cuando el número de moléculas que reacciona en un proceso de gases como el que se obtiene a partir de las constantes de velocidad observadas, se compara con el calculado a partir de la teoría cinética, se observa que este último valor sobrepasa al de las moléculas que llevan a cabo la transformación en un múltiplo elevado de la potencia diez. Esta discrepancia se explica sólo con la suposición de que las moléculas deben poseer una configuración especial para que reaccionen, o bien necesitan encontrarse en un estado de energía muy elevado, o ambos a la vez. Aunque la configuración desempeña un papel importante en algunos casos, el término E_a de la ecuación de Arrhenius y otras consideraciones favorecen definitivamente el estado de energía excepcional como requisito básico de la reacción; es decir, *las moléculas deben activarse antes de que puedan reaccionar por colisión.*

Según el concepto de activación, los reactivos no pasan directamente a productos, sino que primero adquieren energía suficiente para sobrepasar una barrera de energía de activación. Las ideas involucradas se hacen más claras con la ayuda de la figura 13–5. En ésta, A representa la energía promedio de los reactivos, C la de los productos, y B la mínima que los

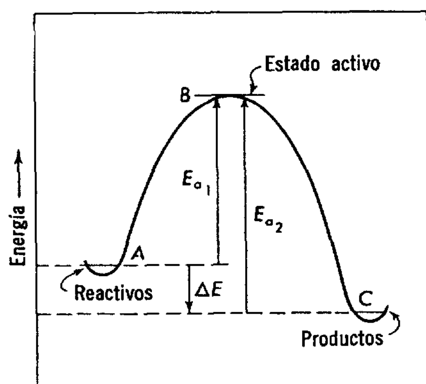


Figura 13–5. Energía de activación.

reactivos deben alcanzar para que reaccionen. Las moléculas en B, se encuentran *activadas* o en *estado activado.* Como deben encontrarse en este estado antes de que la reacción pueda proceder, su camino es ABC. En otras palabras, las moléculas tienen que saltar la barrera de energía antes de que puedan rodar por la colina y formar productos.

La energía que absorben los reactivos de A para quedar activados y reaccionar es la de activación E_{a_1} del proceso $A \longrightarrow C$.

Esta energía es $E_{a_1} = E_B - E_A$, es decir, la diferencia de energía entre el estado activado y el correspondiente a la energía promedio de los reactivos. Por iguales consideraciones la enegía de activación E_{a_2} del proceso contrario, $C \longrightarrow A$, es igual que $E_{a_2} = E_B - E_C$. En consecuencia, la diferencia ΔE, entre E_{a_1} y E_{a_2} es igual que

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{a_1} - E_{a_2} \\ &= (E_B - E_A) - (E_B - E_C) \\ &= E_C - E_A \end{aligned} \tag{53}$$

Pero ΔE es la diferencia de energía entre los productos y reactivos, o el *calor de reacción a volumen constante*. Esto significa que procediendo del estado activado a los productos, las moléculas dan no sólo la energía absorbida por activación desde A a B, sino también ΔE, la que corresponde a la diferencia de niveles energéticos de C y A. De aquí se concluye que el concepto de energía de activación no modifica las reacciones termodinámicas entre las energías de los productos y reactivos. Todo lo que hace es introducir dos cantidades térmicas cuya diferencia da siempre el calor de reacción.

TEORIA DE LA COLISION DE LAS REACCIONES BIMOLECULARES

La teoría de la colisión en la velocidad de las reacciones intenta dar cuenta de la cinética observada en función del comportamiento de los sistemas que reaccionan. La aplicaremos primero a reacciones bimoleculares y luego a las mono y trimoleculares.

De acuerdo a la teoría de las colisiones para reacciones bimoleculares, dos moléculas reaccionan: (a) si chocan, y (b) si poseen energía de colisión suficiente para activarse. Esto significa que del total de choques que ocurre, sólo son fructíferos los que comprenden moléculas activas. En consecuencia, si Z es el número de moléculas en colisión por centímetro cúbico en cada segundo en un sistema reaccionante que contiene un mol de reactivo por litro, y q la fracción activada, la velocidad específica de la reacción bimolecular en moléculas por centímetro cúbico por segundo, k, estará dada por

$$k = Zq \tag{54}$$

Para reacciones bimoleculares *gaseosas*, Z y q se calculan con ayuda de la teoría cinética de los gases. Hemos visto en el capítulo 1, ecuación (46), que para un gas que contiene sólo *una especie* de molécula, el número de las que chocan por centímetro cúbico en cada segundo es

$$Z_{11} = \sqrt{2}\,\pi\sigma^2 v (n^*)^2 \tag{55}$$

donde σ es el diámetro molecular, v la velocidad molecular promedio en centímetros por segundo, y n^* el número de moléculas en un cubo de un centímetro de arista. Al sustituir $v = 0.921 \sqrt{(3\,RT/M)}$ de la ecuación (43) del mismo capítulo, y agrupando constantes, obtenemos para Z_{11}

$$
\begin{aligned}
Z_{11} &= 0.921 \sqrt{2}\, \pi\sigma^2 (n^*)^2 \sqrt{\frac{3\,RT}{M}} \\
&= 6.51 \times 10^4\, \sigma^2 (n^*)^2 \sqrt{\frac{T}{M}}
\end{aligned}
\tag{56}
$$

Sin embargo, cuando hay dos moléculas *distintas*, $Z = Z_{12}$ y resulta

$$
\begin{aligned}
Z_{12} &= n_1^* n_2^* \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{8\,\pi RT(M_2 + M_1)}{M_1 M_2}} \\
&= 1.14 \times 10^4 (\sigma_1 + \sigma_2)^2 n_1^* n_2^* \sqrt{\frac{T(M_2 + M_1)}{M_1 M_2}}
\end{aligned}
\tag{57}
$$

Aquí σ_1 y σ_2 son los diámetros moleculares, M_1 y M_2 son sus pesos moleculares, y n_1^*, n_2^* son el número de moléculas de cada especie en un cubo de un centímetro de arista a la temperatura T. Se emplea $Z = Z_{11}$ cuando todas las moléculas que reaccionan son iguales, como en el caso $2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2$; por otra parte se usa $Z = Z_{12}$ cuando las dos moléculas son diferentes, como en la reacción $H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$.

La fracción de moléculas activas q se obtiene también a partir de la teoría cinética. Las moléculas de un gas se encuentran en constante movimiento durante el cual chocan repetidas veces entre sí, ocasionando una redistribución de la energía de traslación, con lo cual una pequeña fracción de las moléculas adquiere una energía considerablemente por encima de la de traslación promedio de todas ellas. Se demuestra, por la ley de distribución de Maxwell que, si un gas contiene n^* moléculas en un cubo de un centímetro de arista a una temperatura T, el número de ellas que posee una energía E o mayor es

$$n' = n^* e^{-E/RT} \tag{58}$$

Si igualamos E con E_a, energía de activación, la *fracción* de moléculas activadas se deduce que según la ecuación (58), es

$$\frac{n'}{n^*} = e^{-E_a/RT} = \frac{\text{número de moléculas activadas}}{\text{número total de moléculas}} \tag{59}$$

y éste es también el valor de q. Entonces la expresión de k se convierte en

$$k = Ze^{-E_a/RT} \tag{60}$$

donde Z está dada por la ecuación (56) para moléculas iguales o por (57) cuando son diferentes.

Estamos ahora en posición de comprobar esta teoría mediante un cálculo. Con este fin tomaremos la reacción $2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2$ a 556°K, para la cual el valor observado de k es 3.5×10^{-7} seg^{-1} (moles/litro)$^{-1}$, y $E_a =$ 44,000 cal. Para el yoduro de hidrógeno $\sigma = 3.5 \times 10^{-8}$ cm, $M = 127.9$, y como 1 mol de gas por litro contiene 6.0×10^{23} moléculas, $n^* = 6.0 \times 10^{20}$. Insertando estos valores de σ, n^*, T y M en la ecuación (56), se deduce que Z_{11} es

$$Z_{11} = 6.51 \times 10^4 (3.5 \times 10^{-8})^2 (6.0 \times 10^{20})^2 \sqrt{\frac{556}{127.9}}$$
$$= 6.0 \times 10^{31} \text{ moléculas}$$

Y como

$$q = e^{-E_a/RT}$$
$$= e^{-44{,}000/1.99 \times 556}$$
$$= 5.2 \times 10^{-18}$$

por lo tanto,

$$k = Zq = 6.0 \times 10^{31} \times 5.2 \times 10^{-18}$$
$$= 3.1 \times 10^{14} \text{ moléculas que reaccionan por cc por seg}$$

Al multiplicar este número por 1,000 y dividirlo por el de Avogadro para obtener los moles de reactivo por litro, obtenemos:

$$k = \frac{3.1 \times 10^{14} \times 1000}{6.0 \times 10^{23}} = 5.2 \times 10^{-7} \text{ moles por litro por seg}$$

contra el valor experimental de $k = 3.5 \times 10^{-7}$. Conservando en mente la naturaleza absoluta del cálculo y las incertidumbres comprendidas, el acuerdo entre la teoría y la experiencia debe considerarse excelente.

Análoga concordancia se ha obtenido con otras diversas reacciones bimoleculares de gas, y también con numerosas reacciones bimoleculares en solución, al ampliar las últimas ideas expuestas anteriormente. Sin embargo, existen muchas reacciones, tanto en fase gaseosa como en solución, para las cuales la teoría da resultados que son demasiado elevados hasta un valor de 10^9. En tales casos es costumbre escribir la ecuación (60) en la forma

$$k = PZe^{-E_a/RT} \qquad \textbf{(61)}$$

donde P, llamado *factor de probabilidad,* se inserta para dar cuenta de la discrepancia entre las constantes de velocidad observadas y calculadas. P tiene valores que varían desde la unidad, para reacciones que siguen la teoría de las colisiones hasta 10^{-9}. Se ha sugerido que tales reacciones "lentas" requieren no sólo colisiones entre moléculas que son activas, sino también una orientación crítica preferente de las moléculas de reacción. Si éste es el caso, no todas las colisiones entre las moléculas activadas producirán una reacción, con lo cual la velocidad calculada será mayor que la obser-

vada. Con esta base es posible explicar factores de probabilidad tan pequeños como 10^{-3} ó 10^{-4}, pero es muy dudoso que esta explicación dé cuenta de valores de P menores que estos últimos señalados. En efecto, se observará más tarde que la teoría de la colisión omite considerar la entropía de activación, que no es posible descartar.

LA TEORIA DE LA COLISION DE LAS REACCIONES MONOMOLECULARES

Resulta difícil ver cómo la teoría de la colisión puede utilizarse para explicar el mecanismo de las reacciones monomoleculares, puesto que en un proceso en el que participan moléculas de una sola especie, surge inmediatamente la siguiente pregunta: ¿Cómo las moléculas alcanzan en este caso su energía de activación? La respuesta a esta pregunta fue sugerida por vez primera por Lindemann [9] en 1922, al señalar que la conducta de éstas queda explicada si postulamos la existencia de *un lapso de tiempo entre la activación y la reacción* durante el cual las moléculas o bien reaccionan o son deactivadas a las ordinarias. En consecuencia, la velocidad de la reacción no es proporcional a todas las moléculas activadas que existen, sino únicamente a las que permanecen activas. La hipótesis de Lindemann se formula con el esquema siguiente:



$$A + A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A + A^* \qquad \textbf{(62a)}$$



$$A^* \xrightarrow{k_3} \text{Productos} \qquad \textbf{(62b)}$$

donde A representa las moléculas inactivas y A^* las activadas, y las diversas k son las diferentes constante de velocidad para los procesos de velocidad respectivos. Además, la velocidad de desaparición de A para formar productos resulta proporcional a la concentración de A^*, esto es,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3[A^*] \qquad \textbf{(63)}$$

donde los paréntesis indican las concentraciones de las diferentes especies. Puesto que no se conoce $[A^*]$ es necesario obtener una relación de ésta con A. Para lograrlo partiremos del postulado conocido como *principio del estado estacionario,* que establece que cuando existe un producto intermedio de vida corta en un sistema en poca concentración, su velocidad de formación es igual a la de descomposición. Aplicando este principio a A^*, vemos que se forma en la ecuación (62a) con una velocidad $k_1[A]^2$, y desaparece con

[9] Lindemann, *Trans. Faraday Soc.,* 17, 598 (1922).

$k_2[A][A^*]$ en la ecuación (62a) y otra $k_3[A^*]$ en (63). Por lo tanto,

$$k_1[A]^2 = k_2[A][A^*] + k_3[A^*]$$

y

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]} \quad \textbf{(64)}$$

Sustituyendo la ecuación (64) en la (63) obtenemos

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3[A]^2}{k_3 + k_2[A]} \quad \textbf{(65)}$$

La ecuación (65) predice dos posibilidades límites. Cuando $k_2[A] \gg k_3$ la ecuación se reduce a

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= \frac{k_1 k_3[A]^2}{k_2[A]} \\ &= \frac{k_1 k_3}{k_2}[A] \\ &= k[\mathrm{A}] \end{aligned} \quad \textbf{(66)}$$

donde $k = k_1 k_3/k_2$. Este caso corresponde a una situación en la reacción donde la concentración de A es suficientemente elevada como para producir una desactivación apreciable de A^* por colisión con las moléculas inactivas. Bajo esas condiciones, la ecuación (66) predice una reacción de primer orden. Por otra parte, cuando $k_3 \gg k_2[A]$, la (65) da

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= \frac{k_1 k_3}{k_3}[A]^2 \\ &= k_1[A]^2 \end{aligned} \quad \textbf{(67)}$$

es decir, la reacción debería ser de segundo orden. Esta situación resultará a bajas concentraciones de A donde la velocidad de activación se hace tan lenta que es la de control.

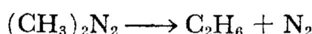
Estos cambios en la cinética de las reacciones gaseosas desde un primer orden a presiones más elevadas a otro de segundo cuando las presiones son bajas se han observado en muchas ocasiones. En función de la reacción y la temperatura, la transición desde el primero al segundo orden comienza generalmente entre 10 y 200 mm de Hg, y ordinariamente no se completa hasta que la presión es bastante baja. Para ver qué sucede, es conveniente definir un parámetro k' por la relación

$$k' = -\frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{dt} \quad \textbf{(68)}$$

En función de k' la ecuación (65) se transforma en

$$k' = \frac{k_1 k_3[A]}{k_3 + k_2[A]} \quad \textbf{(69)}$$

y de aquí k' resulta una función de [A]. Para presiones bajas esta ecuación se reducirá a $k' = k_1[A]$, que corresponde a una reacción de segundo orden mientras que para presiones más elevadas debemos obtener $k' = k_1k_3/k_2$ constante. Que así acontece se observa en la figura 13–6, donde se da una gráfica de k' contra P_i, la presión inicial, para la descomposición del azometano[10] a 330°C, es decir,



$$(CH_3)_2N_2 \longrightarrow C_2H_6 + N_2$$

Como cabe esperar, k' es independiente de P_i a presiones más elevadas donde la reacción es de primer orden, y linealmente dependiente de P_i a bajas presiones donde la reacción es de segundo orden. Entre ambas, la velocidad es una combinación de las reacciones de primero y segundo orden, como lo muestra la ecuación (69).

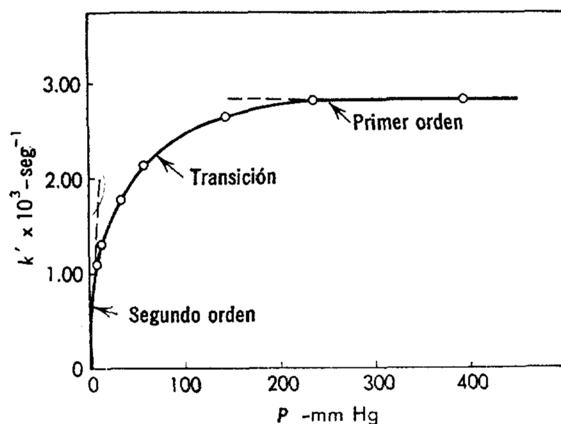


Figura 13–6. Gráfica de k′ contra P_i en la descomposición del azometano a 330°C.

Cuando se usa la ecuación (60) para evaluar en las reacciones unimoleculares el número de moléculas que se hacen activas debido a las colisiones bimoleculares, se encuentra que el número calculado es considerablemente *menor* que el que interviene en la reacción. Para dar cuenta de este hecho, se sugiere que no sólo existen energías de traslación involucradas en la activación sino también la de vibración. Si incluimos esta última, la fracción de moléculas que se hacen activas es mucho mayor y puede considerarse igual al número que existe para reaccionar en muchos procesos monomoleculares tanto en fase gaseosa como en solución.

De acuerdo con Kassel,[11] la energía de activación de una reacción monomolecular se define como la energía mínima por mol, de traslación,

[10] H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 912 (1927).
[11] Kassel, *J. Phys. Chem.*, 32, 225 (1928).

vibración y rotación, que posee una molécula para poder reaccionar. Además una parte apreciable de esta energía debe localizarse en el enlace más débil de la molécula. Cuando tal enlace adquiere la energía necesaria se rompe, originándose una descomposición.

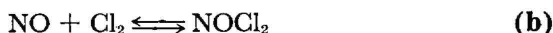
TEORIA CINETICA DE LAS REACCIONES TRIMOLECULARES

Las consideraciones de la teoría cinética indican que las colisiones simultáneas de tres cuerpos no son muy probables, y por lo tanto el mecanismo de las reacciones de tercer orden no se explican con esta base. Trautz enseñó que en los gases el tipo de reacciones que nos ocupa se explica en función de las reacciones bimoleculares. Así, en la interacción del NO con el Cl_2, esto es,



$$2\,NO + Cl_2 \longrightarrow 2\,NOCl \qquad \textbf{(a)}$$

postuló la secuencia



$$NO + Cl_2 \rightleftarrows NOCl_2 \qquad \textbf{(b)}$$



$$NOCl_2 + NO \xrightarrow{k'} 2\,NOCl \qquad \textbf{(c)}$$

la suma de las cuales es la reacción (a). La etapa (b) se supone un equilibrio, en la cual su constante K es

$$K = \frac{[NOCl_2]}{[NO][Cl_2]}$$

y de aquí

$$[NOCl_2] = K[NO][Cl_2] \qquad \textbf{(70)}$$

Además, la velocidad de formación del producto está dado por (c), es decir,

$$\frac{d[NOCl]}{dt} = k'[NO][NOCl_2] \qquad \textbf{(71)}$$

Al sustituir la ecuación (70) en la (71) resulta

$$\frac{d[NOCl]}{dt} = k'K[NO]^2[Cl_2] \qquad \textbf{(72)}$$

que es una de tercer orden con $k_3 = k'K$. De manera análoga se explican las reacciones de gas de tercer orden, observadas con el NO.

REACCIONES EN CADENA

En 1906 Bodenstein y Lind, al estudiar la cinética de combinación del hidrógeno y bromo para formar bromuro de hidrógeno, hallaron que la velocidad del proceso no podía representarse por una ecuación deducida

sobre una base simple, sino que tenía que expresarse en el intervalo de temperaturas de 200 a 300°C por la relación

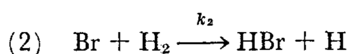
$$\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt} = \frac{k[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{1 + k'\dfrac{[\mathrm{HBr}]}{[\mathrm{Br_2}]}} \qquad \textbf{(73)}$$

Christiansen, Herzfeld y Polanyi en 1919-20 encontraron una explicación satisfactoria de la ecuación (73). Estos investigadores postulaban que la primera etapa en la reacción es una disociación de las moléculas de bromo a átomos de bromo

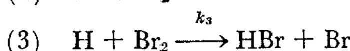


$$(1) \qquad \mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_1} 2\,\mathrm{Br}$$

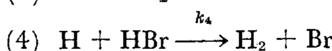
seguidas después por las reacciones



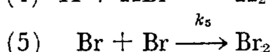
$$(2) \qquad \mathrm{Br} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{k_2} \mathrm{HBr} + \mathrm{H}$$



$$(3) \qquad \mathrm{H} + \mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_3} \mathrm{HBr} + \mathrm{Br}$$



$$(4) \qquad \mathrm{H} + \mathrm{HBr} \xrightarrow{k_4} \mathrm{H_2} + \mathrm{Br}$$



$$(5) \qquad \mathrm{Br} + \mathrm{Br} \xrightarrow{k_5} \mathrm{Br_2}$$

De acuerdo con este mecanismo, el HBr se forma en las etapas (2) y (3) y desaparece en la (4). En consecuencia, la velocidad de formación del HBr está dado por

$$\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt} = k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] + k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}] - k_4[\mathrm{H}][\mathrm{HBr}] \qquad \textbf{(a)}$$

Como los átomos H y Br son intermedios de vida corta, podemos aplicarles el principio de estado estacionario. Así obtendremos

$$\frac{d[\mathrm{H}]}{dt} = k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] - k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}] - k_4[\mathrm{H}][\mathrm{HBr}] = 0 \qquad \textbf{(b)}$$

$$\frac{d[\mathrm{Br}]}{dt} = k_1[\mathrm{Br_2}] + k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}] + k_4[\mathrm{H}][\mathrm{HBr}] - k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] - k_5[\mathrm{Br}]^2 = 0 \qquad \textbf{(c)}$$

La solución simultánea de las ecuaciones (b) y (c) nos da

$$[\mathrm{Br}] = \left[\frac{k_1[\mathrm{Br_2}]}{k_5}\right]^{1/2} \qquad \textbf{(d)}$$

y

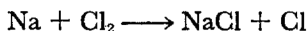
$$[\mathrm{H}] = \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{k_3[\mathrm{Br_2}] + k_4[\mathrm{HBr}]} \qquad \textbf{(e)}$$

que, por sustitución en la ecuación (a), nos da finalmente

$$\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{1 + \left(\frac{k_4}{k_3}\right)\frac{[\mathrm{HBr}]}{[\mathrm{Br_2}]}} \qquad (74)$$

Las ecuaciones (73) y (74) son de forma idéntica. Muestran que $k = 2\,k_2(k_1/k_5)^{1/2}$ y $k' = k_4/k_3$; es decir, k y k' están compuestas de diversas constantes de las etapas individuales de reacción.

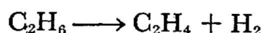
Un proceso como el anterior, que se verifica en varias etapas sucesivas y se inicia con otra primaria adecuada, se denomina *reacción de cadena.* En la reacción bromo-hidrógeno y en la de cloro-hidrógeno, que es análoga en conducta, la etapa inicial es la aparición de los átomos bromo o cloro. Estos resultan como consecuencia de disociación térmica o fotoquímica de las moléculas, o se pueden producir por introducción de vapores metálicos, tales como el sodio, que dan átomos según una reacción del tipo



$$\mathrm{Na} + \mathrm{Cl_2} \longrightarrow \mathrm{NaCl} + \mathrm{Cl}$$

En otros casos, la cadena se inicia con la aparición de los *radicales libres,* como CH_3, C_2H_5, ó CH_3CO, que reaccionan con moléculas pero eventualmente regeneran propagando la reacción. Finalmente, una cadena inicia también en la pared del recipiente. Así sucede en los casos $H_2 + O_2$, $CS_2 + O_2$ y $CO + O_2$.

Ejemplo de una reacción que procede por el mecanismo de radicales libres es la descomposición gaseosa del etano, es decir,

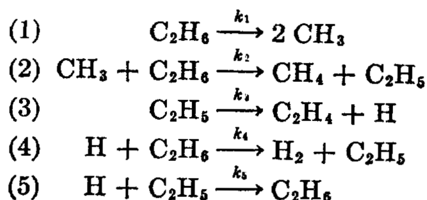


$$\mathrm{C_2H_6} \longrightarrow \mathrm{C_2H_4} + \mathrm{H_2}$$

Esta reacción, se encuentra experimentalmente que es de primer orden, es decir,

$$-\frac{d[\mathrm{C_2H_6}]}{dt} = k[\mathrm{C_2H_6}] \qquad (75)$$

Puesto que se han detectado radicales libres en este caso, se ha propuesto el mecanismo siguiente para dar cuenta de los resultados observados:



$$\begin{array}{ll} (1) & \mathrm{C_2H_6} \xrightarrow{k_1} 2\,\mathrm{CH_3} \\ (2) & \mathrm{CH_3} + \mathrm{C_2H_6} \xrightarrow{k_2} \mathrm{CH_4} + \mathrm{C_2H_5} \\ (3) & \mathrm{C_2H_5} \xrightarrow{k_3} \mathrm{C_2H_4} + \mathrm{H} \\ (4) & \mathrm{H} + \mathrm{C_2H_6} \xrightarrow{k_4} \mathrm{H_2} + \mathrm{C_2H_5} \\ (5) & \mathrm{H} + \mathrm{C_2H_5} \xrightarrow{k_5} \mathrm{C_2H_6} \end{array}$$

Este esquema de reacción, con la ayuda de las aproximaciones del estado estacionario usual, conduce a

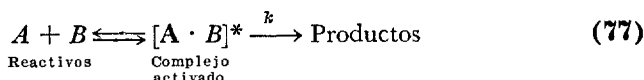
$$k = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{2\,k_5}\right)^{1/2} \tag{76}$$

La inspección de las etapas (1) a (5) para la reacción del hidrógeno-bromo revelará que no todos los grados de una reacción de cadena operan en favor de su prosecución, sino que alguno conduce a la rotura de dichas cadenas. Así, las reacciones (1) a (4) favorecen la propagación al formarse átomos de hidrógeno y cloro, mientras que la (5) al eliminar bromo contribuye a la detención de la cadena. Lo mismo es válido en la combinación de dos átomos de hidrógeno para formar una molécula. Otro factor de importancia en la terminación de las cadenas, es la colisión de los propagadores con las paredes del recipiente. Estas colisiones conducen a una desactivación o bien a una reacción del agente activo con las paredes. La consecuencia es en cualquier caso una rotura de cadena.

Como ejemplos de lo expuesto podemos señalar a las oxidaciones de varios hidrocarburos gaseosos, fosfina, y alcohol metílico; la descomposición del ozono, y las reacciones fotoquímicas. Existen indicaciones de que algunas reacciones en solución, como la oxidación del sulfito sódico por el oxígeno, y la descomposición de ciertos ácidos por el sulfúrico proceden por este mecanismo.

LA TEORIA DE LAS VELOCIDADES ABSOLUTAS DE REACCION

La teoría de las velocidades absolutas de reacción,[12] llamada también frecuentemente la teoría del estado de transición, se basa en mecánica estadística y representa otra aproximación a la cinética de las reacciones. Esta teoría postula que las moléculas antes de realizar una reacción deben formar un complejo activado en equilibrio con los reactivos, y que la velocidad de una reacción cualquiera está dada por la de descomposición de dicho complejo para formar productos. Así, si una molécula A se combina con otra B, las etapas que se postulan se representan mediante el siguiente esquema



$$\underset{\text{Reactivos}}{A + B} \rightleftharpoons \underset{\text{Complejo activado}}{[A \cdot B]^*} \xrightarrow{k} \text{Productos} \tag{77}$$

El complejo activado se supone que posee ciertas propiedades de una molécula ordinaria, y también cierta estabilidad temporal. Con estas ideas básicas Eyring fue capaz de demostrar que la constante de velocidad k

[12] Eyring, *J. Chem. Physics,* 3, 107 (1935); Wynne-Jones y Eyring *J. Chem. Physics,* 3, 492 (1935).

de *cualquier* reacción, sin distinción del grado molecular u orden, está dada por la expresión

$$k = \frac{RT}{Nh} K^* \tag{78}$$

En esta ecuación R es la constante del gas en ergios mol^{-1} grado^{-1}; N, es el número de Avogadro; h, la constante de Planck, igual a 6.625×10^{-27} erg-seg; T, la temperatura absoluta, y K^*, la constante de equilibrio para la formación de los complejos activados desde los reactivos. Si tenemos en cuenta la termodinámica, podemos escribir

$$\begin{aligned} \ln K^* &= -\frac{\Delta F^*}{RT} \\ &= -\frac{(\Delta H^* - T\Delta S^*)}{RT} \end{aligned} \tag{79}$$

donde ΔF^*, ΔH^* y ΔS^* son respectivamente, la energía libre, entalpía y entropía de activación. Al introducir la ecuación (79) en la (78), resulta para k

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} \tag{80a}$$

ó

$$\ln k = \ln\left(\frac{RT}{Nh}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \tag{80b}$$

En consecuencia, cuando se conoce k y ΔH^* de una reacción a una temperatura dada, se puede hallar ΔS^*.

La ecuación (80) es la relación fundamental de la teoría del estado de transición. El valor de ΔH^* necesario para usar en esta ecuación se obtiene a partir de la energía de activación observada experimentalmente, E_a, de la siguiente manera: Para reacciones en solución, para las de gases donde las constantes de velocidad se expresan en unidades de presión, y para las de gas de primer orden cuya k_1 está dada en unidades de concentración, ΔH^* está relacionada con E_a mediante la expresión

$$\Delta H^* = E_a - RT \tag{81}$$

Sin embargo, en reacciones de gas de segundo orden con k dada en unidades de concentración

$$\Delta H^* = E_a - 2\,RT \tag{82}$$

mientras que en las de tercer orden

$$\Delta H^* = E_a - 3\,RT \tag{83}$$

Además, en las ecuaciones (80a) o bien (80b) el tiempo en k se expresa en segundos. Bajo tales condiciones el valor de ΔS^* obtenido será para estado tipo que corresponde a las unidades de concentración empleadas para expresar k. Así, cuando éstas se dan en moles por litro el estado tipo es 1 mol por litro; para gases en atmósferas, cada gas a 1 atm de presión, para el número de moléculas por cm^3, una molécula por cm^3, etc.

La comparación de la ecuación (80a) con la (61) de la teoría de colisión muestra que esencialmente

$$PZ = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S^*/R} \tag{84}$$

y en consecuencia, la dificultad ocasionada en la última teoría por la presencia del factor de probabilidad P, queda reconciliada con la introducción de la entropía de activación. Aunque ahora no es posible evaluar teóricamente ΔS^* sino en el caso de las reacciones más simples, la teoría de las velocidades absolutas representa un paso, en la aclaración de la cinética. Además, su uso ha demostrado también ser provechoso en otras direcciones.[13]

EFECTO DE LA SAL PRIMARIA EN LAS REACCIONES IONICAS

Las constantes de velocidad de las reacciones en solución que comprenden a sustancias no electrolíticas o a éstas y a iones, se encuentran inafectadas por la presencia de los electrólitos. Por otra parte, las constantes de velocidad de las reacciones entre los iones son sensibles a la variación de la fortaleza iónica de la solución y cambia con la última, dependiendo de las cargas de los iones que reaccionan.

Para explicar la existencia del *efecto de la sal primaria,* Brönsted[14] en 1922 sugirió una teoría de las reacciones iónicas que en esencia es un caso especial de la teoría de las velocidades de reacción absolutas. Aquí seguiremos un tratamiento especial debido a Bjerrum porque es más simple que el de Brönsted. Bjerrum postulaba que los iones reaccionan para formar un complejo activado en equilibrio con los reactivos, y que la velocidad de reacción es proporcional a la *concentración* del complejo. Así, cualquier reacción iónica entre A^{z_A} y B^{z_B} se representan mediante el esquema

$$\underset{\text{reactivos}}{A^{z_A} + B^{z_B}} \rightleftharpoons \underset{\text{complejo activado}}{[(\mathrm{A} \cdot B)^{(z_A+z_B)}]^*} \xrightarrow{k'} \text{Productos} \tag{85}$$

donde z_A y z_B son las cargas de los dos iones, mientras que $(z_A + z_B)$ es la del complejo activado. Si designamos por C_X a la concentración del com-

[13] Ver Glasstone, Laidler y Eyring, *The Theory of Rate Processes,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1941.

[14] Vea Brönsted, *Chem. Rev.,* 5, 231 (1928), para ver un tratado muy extenso de esta materia.

plejo en un instante cualquiera, la velocidad en el instante *t*, es

$$\frac{dx}{dt} = k'C_X \tag{86}$$

Pero, como el complejo está en equilibrio con los reactivos, la constante termodinámica de equilibrio K será igual

$$\begin{aligned} K &= \frac{a_X}{a_A a_B} \\ &= \frac{C_X f_X}{(C_A f_A)(C_B f_B)} \end{aligned} \tag{87}$$

Los distintos valores de a, C y f representan las actividades, concentraciones y los coeficientes de actividad de las especies respectivas. Desde la ecuación (87) se deduce que C_X vale

$$C_X = (KC_AC_B)\,\frac{f_Af_B}{f_X}$$

que por sustitución en la ecuación (86) nos da para la velocidad

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k'KC_AC_B \cdot \frac{f_Af_B}{f_X} \\ &= \left(k_0\frac{f_Af_B}{f_X}\right) C_AC_B \end{aligned} \tag{88}$$

donde $k_0 = k'K$.

La ecuación (88) indica que la constante k evaluada experimentalmente, como se obtiene desde la ecuación ordinaria de velocidad en el proceso descrito en la ecuación (85), esto es,

$$\frac{dx}{dt} = kC_AC_B$$

no es una verdadera constante k_0 sino que involucra los coeficientes de actividad de los reactivos y del complejo. En efecto

$$k = k_0\,\frac{f_Af_B}{f_X} \tag{89}$$

Como los coeficientes de actividad de los reactivos y los complejos cargados dependen de la fortaleza iónica de la solución, la constante de velocidad k será una función también de la fortaleza iónica. Al aplicar la teoría de Debye-Hückel de los coeficientes de actividad iónica, se demuestra que en soluciones *diluidas* k debe variar con la fortaleza iónica μ de acuerdo con la ecuación

$$\log_{10}\frac{k}{k_0} = 2\,Az_Az_B\,\sqrt{\mu} \tag{90}$$

donde A es la constante de Debye-Hückel.[15] Según la ecuación (90), una gráfica de $\log_{10} k$ ó de $\log_{10} k/k_0$ contra $\sqrt{\mu}$ debe ser lineal, con una pendiente igual a $(2\,Az_Az_B)$, es decir, *dependiente sólo del producto* z_Az_B *de las cargas de los iones que reaccionan.* Este requisito está de acuerdo con los hechos observados, y se indica en la figura 13–7, en la cual se grafica el $\log_{10} k/k_0$ contra $\sqrt{\mu}$ para una serie de reacciones con diversos valores

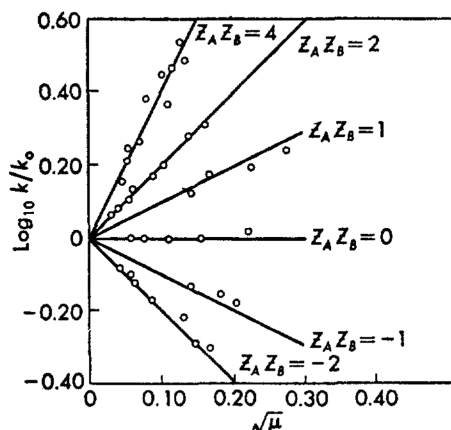
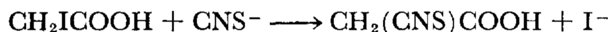


Figura 13–7. Efecto de la sal primaria en las reacciones iónicas.

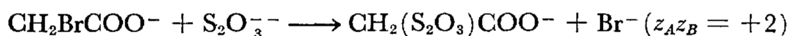
de z_Az_B. Las líneas sólidas son las predichas por la ecuación (90), mientras que los puntos nos dan los valores de los resultados experimentales.

Se observará que cuando $z_Az_B = 0$, como en el caso de la reacción entre un no electrólito y un ion, el efecto de la sal primaria es esencialmente cero, lo cual es cierto para una reacción del tipo



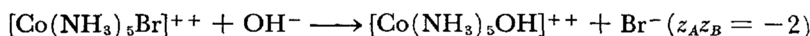
$$CH_2ICOOH + CNS^- \longrightarrow CH_2(CNS)COOH + I^-$$

Cuando z_Az_B es positiva, como en el caso de la reacción



$$CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{--} \longrightarrow CH_2(S_2O_3)COO^- + Br^- \quad (z_Az_B = +2)$$

el efecto salino será positivo, y k se incrementará con la fortaleza iónica. Finalmente, cuando z_Az_B es negativa, como en



$$[Co(NH_3)_5Br]^{++} + OH^- \longrightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{++} + Br^- \quad (z_Az_B = -2)$$

el efecto salino es negativo, y k decaerá con el incremento de la fortaleza iónica.

[15] Véase la tabla 11–11, capítulo 11.

CATALISIS

Es un hecho bien conocido, que la velocidad de muchas reacciones cambia al introducir ciertas sustancias diferentes de los reactivos que aparecen en la ecuación estequiométrica del proceso. Así, una pizca de dióxido de manganeso provoca el desprendimiento de oxígeno del clorato de potasio, los hidrocarburos no saturados se hidrogenan en presencia de níquel, el dióxido de azufre se oxida a trióxido en presencia de platino, y el yodo acelera la descomposición del óxido nitroso. En todos estos procesos, las sustancias extrañas añadidas permanecen sin alteración al final de la reacción y pueden usarse de nuevo otra vez. *Cualquier sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin que ella misma sufra alteración se denomina catalizador, y al fenómeno en sí se designa como catálisis.*

El poder de un catalizador yace en su capacidad para cambiar la velocidad a la cual una reacción, determinada por las relaciones de energía libre tiene lugar. Una reacción es factible de realizar si su variación de energía libre es negativa. No obstante, aún en este caso, la velocidad de transformación es a veces tan lenta que parece como si los reactivos fuesen inertes. En tales casos, el fin del catalizador es acelerar la reacción y permitir una aproximación más rápida al equilibrio. Desde el punto de vista termodinámico, por ese motivo, la catálisis no introduce ninguna complicación en las relaciones energéticas del sistema. La energía libre, el calor de reacción y la entropía de una reacción siguen siendo iguales tanto en el caso de que aquélla proceda *per se* o sea acelerada por un catalizador.

Como un catalizador no cambia el valor de ΔF^0 de una reacción, tampoco modifica la constante de equilibrio. Por lo tanto, si se altera la reacción directa debe alterarse también la de sentido contrario. Con otras palabras, un catalizador debe acelerar tanto las reacciones en un sentido como en el opuesto. La experiencia demuestra que así sucede. En ocasiones parece que el catalizador modifica la constante de equilibrio, pero entonces un estudio del problema revela que o bien participa el catalizador activamente como un reactivo, o existe alguna complicación no prevista.

La actividad de un catalizador se incrementa generalmente con la concentración, aunque esto no es invariablemente cierto. Además, la concentración del catalizador aparece en la ecuación de la velocidad, lo que sugiere que aquél participa como un reactivo pero que se regenera al finalizar la secuencia de las etapas de reacción. Sin embargo, esta función no constituye su único efecto, sino que usualmente conduce a un decrecimiento de la energía de activación; y este descenso de la barrera de energía entre reactivos y productos ocasiona una reacción de velocidad más elevada.

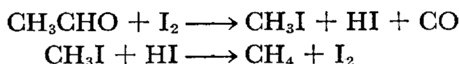
La catálisis puede ser homogénea o heterogénea, según que el catalizador forme una sola fase con los reactivos o constituya una fase separada. Aquí,

consideremos la catálisis homogénea de los gases y en solución, mientras la heterogénea se discutirá más tarde en el capítulo 20.

CATALISIS HOMOGENEA EN LOS GASES

Un ejemplo familiar de catálisis lo ofrece la oxidación del dióxido de azufre a trióxido en presencia de óxido nítrico en el proceso de las cámaras del ácido sulfúrico. El óxido nítrico cataliza también la oxidación del monóxido de carbono a dióxido y la descomposición del óxido nitroso en nitrógeno y oxígeno. La última reacción es catalizada también por los vapores de yodo, cloro y bromo. Los vapores de yodo son efectivos también en acelerar la descomposición de los éteres metil etílico, dietílico y diisopropílico. Sin la catálisis estas descomposiciones procederían monomolecularmente con energías de activación de 54,500, 53,000 y 61,000 calorías en cada caso. Sin embargo, en presencia del vapor del yodo la descomposición tiene lugar por un mecanismo bimolecular que comprende una molécula de éter y de yodo, con energías de activación de 38,000, 34,300 y 28,500 calorías respectivamente.

Para una discusión más amplia podemos elegir la descomposición del acetaldehído. Esta procede como una reacción de segundo orden, con una energía de activación de 45,500 calorías, pero si introducimos vapores de yodo al sistema, se encuentra que la velocidad está dada por $dx/dt = kC_{\text{acetaldehído}}C_{I_2}$, donde k es aproximadamente 10,000 veces mayor a 518°C que dicho valor en ausencia de yodo. Además, la energía de activación se reduce a 32,500 calorías. Para explicar estas observaciones se ha sugerido que, en vez de la descomposición directa a metano y monóxido de carbono, la reacción en presencia de vapor de yodo se verifica en dos etapas:



$$CH_3CHO + I_2 \longrightarrow CH_3I + HI + CO$$
$$CH_3I + HI \longrightarrow CH_4 + I_2$$

La primera de éstas, se considera que es la que procede con mayor lentitud y por lo tanto la que condiciona la velocidad. Como este mecanismo involucra una energía menor, la reacción puede verificarse con mayor rapidez.

CATALISIS HOMOGENEA EN SOLUCION

Las reacciones homogéneas catalizadas en solución son muy comunes, como se puede juzgar en la tabla 13–9. De particular interés son las catalizadas por los iones hidrógeno y oxhidrilo, y por los ácidos y bases en el sentido más amplio. Las reacciones catalizadas por los iones hidrógeno solamente se dice que lo están *específicamente* por este ion. En estos casos, la velocidad es proporcional a la concentración del sustrato, es decir, la molécula o ion reaccionante y además a la concentración de los iones hidró-

geno que catalizan. En reacciones *específicamente* catalizadas por el ion oxhidrilo, la velocidad es proporcional a la concentración del sustrato y a los iones oxhidrilo. El último tipo de catálisis se ilustra con los datos señalados en la tabla 13–6 correspondiente a la descomposición catalizada por el ion oxhidrilo de la diacetonalcohol en agua.

Señalando una distinción con el ion de hidrógeno y oxhidrilo específicos, trataremos de la *catálisis con ácidos y bases generalizadas*. En el primero

TABLA 13–9. Reacciones en solución catalizadas homogéneamente

Reacción	Catalizador	Solvente
Descomposición del H_2O_2	HBr, HCl, HI	H_2O
Oxidación de persulfatos	Ag^+	H_2O
$Ce^{++++} + S_2O_3^{--}$	I^-	H_2O
Inversión de la mentona	$C_2H_5O^-$	C_2H_5OH
Inversión de la sacarosa	H^+	H_2O
Hidrólisis de ésteres, amidas, acetales,	H^+	H_2O
Descomposición del ácido diazoacético	H^+	H_2O
Hidrólisis del ácido sulfámico	H^+	H_2O
Hidrólisis de los pirofosfatos	H^+	H_2O
Descomposición del nitroso-triacetona-amina	OH^-	H_2O
Descomposición de la triacetonalcohol	OH^-	H_2O
Conversión de la acetona a triacetonalcohol	OH^-	H_2O
Hidrólisis del etilortocarbonato, ortoacetato y ortopropionato	Acido generalizado	H_2O
Oxidación de los ácidos fosforoso e hipofosforoso por el yodo	Acido generalizado	H_2O
Reagrupamiento del *N*-bromoacetanilida	Acido generalizado	C_6H_6, C_6H_5Cl
Descomposición de la nitramida	Base generalizada	H_2O, alcohol isoamílico, *m*-cresol
Isomerización del nitrometano	Base generalizada	H_2O
Mutarrotación de la glucosa	Acido-base generalizado	H_2O
Enolización de la acetona	Acido-base generalizado	H_2O
Acetilación del β-naftol	Acido-base generalizado	CH_3COOH

de los casos todas las especies presentes en la solución ácida en el sentido de Brönsted actúan como catalizadores de la reacción. Así, sin un sustrato S, sometido a la acción catalítica de un ácido generalizado, se deja reaccionar en una solución de ácido acético y acetato de sodio en agua, tenemos en esta solución los ácidos H_2O, H_3O^+ y $CH_3COOH(HA)$, y de aquí que la velocidad de reacción del sustrato quedará dada por

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_{H_2O}C_{H_2O}C_S + k_{H_3O^+}C_{H_3O^+}C_S + k_{HA}C_{HA}C_S \\ &= C_S(k_{H_2O}C_{H_2O} + k_{H_3O^+}C_{H_3O^+} + k_{HA}C_{HA}) \qquad (91)\end{aligned}$$

De un conocimiento de las diferentes concentraciones, eligiendo condiciones experimentales adecuadas, se evalúan los diferentes k, denominadas *coeficientes catalíticos*, obteniéndose así la velocidad de reacción total. Por otra parte, en la catálisis básica generalizada, el sustrato está catalizado por las bases comprendiendo a éstas en su sentido más general. En este caso, si se permite que el sustrato S reaccione con la mezcla mencionada antes, las bases presentes son H_2O, OH^-, y iones acetato (A^-), y la ecuación de la velocidad se convierte en

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_{H_2O}C_{H_2O}C_S + k_{OH^-}C_{OH^-}C_S + k_{A^-}C_{A^-}C_S \\ &= C_S(k_{H_2O}C_{H_2O} + k_{OH^-}C_{OH^-} + k_{A^-}C_{A^-}) \end{aligned} \qquad \textbf{(92)}$$

Usando de nuevo métodos adecuados, se encuentran los coeficientes catalíticos de algunas bases, y de ellos se obtiene la velocidad total de la reacción.

Finalmente hay algunas reacciones, que como la enolización de la acetona o la mutarrotación de la glucosa se encuentran sometidas a una *catálisis de ácido-base*. En tales reacciones, la velocidad total es la suma de los productos de los coeficientes catalíticos, la concentración del sustrato, y la concentración de todas las especies ácidas y básicas presentes; es decir, la ecuación de la velocidad total es la suma de las expresiones del tipo dado en (91) y (92).

En la catálisis generalizada ácida, básica o de ácido-base los coeficientes catalíticos varían ampliamente. Con los ácidos, los coeficientes se incrementan con la fortaleza del ácido e igual sucede con las bases.

CATALISIS NEGATIVA

Las velocidades de algunas reacciones se inhiben fácilmente por la presencia de pequeñas cantidades de algunas sustancias. Como ejemplos de esta *catálisis negativa* podemos mencionar la acción inhibidora del bromo en la reacción del cloro-metano, así como la de numerosos alcoholes y aldehídos en la oxidación del sulfito sódico en solución. La facilidad con que tales sustancias inhiben la reacción, cuando se encuentran presentes incluso en pequeñas cantidades, sugiere que se trata de una reacción procediendo en cadena, y que la acción de los catalizadores negativos resulta de su capacidad para reaccionar con los propagadores de cadena para finalizar a ésta. Bäckström ha confirmado la idea en el caso de la inhibición de la oxidación de sulfito sódico, y es muy probable que análoga explicación sea válida en otros casos.

REFERENCIAS

1. E. S. Amis, *Kinetics of Chemical Change in Solution,* The Macmillan Company, Nueva York, 1949.
2. R. P. Bell, *Acid-Base Catalysis,* Oxford University Press, Oxford, 1941.
3. S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1960.
4. Friess, Lewis y Weissberger, *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1961.
5. Frost y Pearson, *Kinetics and Mechanism,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1961.
6. Glasstone, Laidler y Eyring, *The Theory of Rate Processes,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1941.
7. K. J. Laidler, *Chemical Kinetics,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1950.
8. E. A. Moelwyn-Hughes, *Kinetics of Reactions in Solution,* Oxford University Press, Nueva York, 1947.
9. E. W. R. Steacie, *Atomic and Free Radical Reactions,* Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1954.
10. C. Walling, *Free Radicals in Solution,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1957.

PROBLEMAS

1. A 100°C se observa que la reacción $A \longrightarrow 2B + C$ es de primer orden. Comenzando con A puro, se encuentra que al cabo de 10.0 minutos la presión total del sistema es de 176.0 mm de Hg, y después de un tiempo considerable es 270.0 milímetros de Hg. A partir de estos datos hallar (a) la presión inicial de A; (b) la presión de A al final de los 10.0 minutos; (c) la constante de velocidad de la reacción, y (d) el período de vida media. *Respuesta:* (d) 10.7 min.

2. Un radioisótopo artificial se descompone según una ley de primer orden con un período de vida media de 15 minutos. ¿En cuánto tiempo se descompondrá el 80% de la muestra?

3. A partir de la constante de la velocidad media de descomposición del azoisopropano a 270°C, dada en la tabla 13–2, calcular: (a) el porcentaje de la muestra original descompuesta después de 25 segundos, y (b) el tiempo requerido para que la reacción se haya efectuado un 95%.

4. Heppert y Mack [*J. Am. Chem. Soc.,* 51, 2706 (1929)] dieron los siguientes datos de la descomposición en fase gaseosa del óxido de etileno en metano y monóxido de carbono a 414.5°C:

Tiempo (min)	0	5	7	9	12	18
Presión (mm)	116.51	122.56	125.72	128.74	133.23	141.37

Demostrar que la descomposición sigue una reacción de primer orden, y calcular la constante de velocidad específica media. *Respuesta:* $k_1 = 0.0123\ \text{min}^{-1}$.

5. A 25°C el período de vida media de descomposición del N_2O_5 es de 5.7 horas y es independiente de la presión inicial de éste. Calcular: (a) la constante específica de velocidad, y (b) el tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo en un 90%.

6. La descomposición catalizada del H_2O_2 en solución acuosa va seguida de una eliminación de volúmenes iguales de muestra a diferentes intervalos de tiempo y al titularlos con $KMnO_4$ para determinar el H_2O_2 sin descomposición, se obtienen los siguientes resultados:

Tiempo (min)	5	10	20	30	50
Ml de $KMnO_4$	37.1	29.8	19.6	12.3	5.0

Mostrar gráficamente que la reacción es de primer orden. Determinar entonces: (a) el valor de la constante de velocidad, y (b) el valor en ml de $KMnO_4$ requeridos para la titulación de la muestra removida cuando $t = 0$.

Respuesta: (a) 0.0437 min^{-1}.

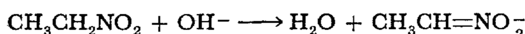
7. La velocidad de saponificación del acetato metílico a 25°C fue estudiada haciendo una solución 0.01 molar en álcali y éster, y titulándola en diferentes intervalos de tiempo con ácido estándar. Así se obtuvieron los datos siguientes:

Tiempo (min)	3	5	7	10	15	21	25
Concentr. de la base hallada	0.00740	0.00634	0.00550	0.00464	0.00363	0.00288	0.00254

Demostrar con un método gráfico que la reacción es de segundo orden, y determinar la constante de la velocidad específica. *Respuesta:* 11.7 $(\text{mol/litro})^{-1}\ min^{-1}$.

8. De los datos del problema anterior, calcular el tiempo requerido para que la reacción proceda un 95%, si las concentraciones iniciales de la base y éster son 0.004 moles/litro en cada caso. ¿Cuál será el período de vida media en este caso?

9. La siguiente reacción [Maron y LaMer, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2588 (1938)]



$$CH_3CH_2NO_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + CH_3CH{=}NO_2^-$$

es de segundo orden, con la velocidad proporcional a las concentraciones de nitroetano y iones OH^-. La constante de velocidad específica a 0°C es $39.1(\text{moles/litro})^{-1} min^{-1}$. ¿Después de cuánto tiempo será neutralizada un 99% de base en una solución que contiene 0.005 moles/litro de nitroetano y 0.003 moles/litro de NaOH a 0°C?

10. La tabla siguiente da los datos cinéticos [Slator, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1286 (1904)] de la reacción entre en $Na_2S_2O_3$ y el CH_3I a 25°C, donde las concentraciones se expresan en unidades arbitrarias:

Tiempo (min)	0	4.75	10	20	35	55	∞
$Na_2S_2O_3$	35.35	30.5	27.0	23.2	20.3	18.6	17.1
CH_3I	18.25	13.4	9.9	6.1	3.2	1.5	0

Demostrar que la reacción es de segundo orden, y calcular la constante de velocidad específica media. *Respuesta:* 1.97×10^{-3}.

11. La conversión del ácido hidroxivalérico en valerolactona a 25°C en una solución de HCl 0.025 *N* fue seguida de una titulación con base estándar. Los datos obtenidos fueron:

Tiempo (min)	0	48	124	289	∞
Cc de base	19.04	17.60	15.80	13.37	10.71

¿Cuál es el orden de la reacción y la constante de velocidades específica media?

12. A 25°C la constante de velocidad específica en la hidrólisis del acetato etílico por la NaOH es 6.36 $(\text{moles/litro})^{-1}\ min^{-1}$. Comenzando con concentraciones de base y éster de 0.02 moles/litro. ¿Cuál es la proporción de éster hidrolizada en 10 minutos?

13. En la reducción $2\,FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2\,FeCl_2 + SnCl_4$ en solución acuosa, se obtuvieron los datos siguientes a 25°C

t (min)	1	3	7	11	40
y	0.01434	0.02664	0.03612	0.04102	0.05058

donde y es la cantidad de $FeCl_3$ que ha reaccionado en moles por litro. La concentración inicial de $SnCl_2$ y $FeCl_3$ eran 0.03125 y 0.0625 moles/litro. Demostrar que la reacción es de tercer orden, y calcular la constante de velocidad específica media.
Respuesta: 86 (moles/litro)$^{-2}$ min^{-1}.

14. Una sustancia se descompone según una reacción de orden cero con una constante de velocidad k. (a) ¿Cuál es la expresión del período de vida media, cuando la concentración inicial es a? (b) ¿Cuánto tardará la reacción en realizarse completamente?

15. Demostrar por diferenciación que la ecuación (12) es la solución integral de (11).

16. Supongamos que una sola sustancia A reacciona con una velocidad de orden n para dar productos, donde este número puede ser entero o fraccionario. Suponiendo que C_0 sea la concentración inicial de A, y C la correspondiente al instante t, deducir

(a) La expresión de la velocidad de reacción.
(b) La forma integrada de la ecuación de la velocidad.
(c) Si la ecuación de velocidad obtenida en (b) se aplica para todos los valores de n.

17. Designando por t_f al período de vida que corresponde a una fracción f de A, que ha reaccionado en el tiempo t_f, deducir de la ecuación obtenida en el problema 16(b) la relación entre f, C_0 y t_f. Demostrar que esta ecuación puede usarse para hallar tanto el orden de reacción como el valor de la constante de velocidad específica.

18. Considerar la reacción reversible $H_2(g) + I_2(g) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,HI(g)$. Suponiendo que comenzamos con la misma concentración inicial de los dos gases de reacción, (a) establecer una expresión de la velocidad de reacción, (b) integrarla y (c) mostrar cómo las constantes de velocidad se evalúan cuando se conoce la constante de equilibrio K.

19. La racemización del pineno es una reacción de primer orden. En fase de gas, la constante de velocidad específica era 2.2×10^{-5} min^{-1} a 457.6°K y 3.07×10^{-3} a 510.1°K. De estos datos estimar la energía de activación, y la constante de velocidad específica a 480°K.
Respuesta: $E_a = 43{,}600$ cal mol^{-1}.

20. En la tabla siguiente se señalan las constantes de velocidad específicas k en la descomposición del N_2O_5 a diversas temperaturas:

t°C	k (seg^{-1})
0	7.87×10^{-7}
25	3.46×10^{-5}
35	1.35×10^{-4}
45	4.98×10^{-4}
55	1.50×10^{-3}
65	4.87×10^{-3}

Hallar gráficamente la energía de activación, y encontrar la constante de velocidad específica a 50°C.

21. A 378.5°C el período de vida media para la descomposición térmica de primer orden del óxido de etileno es 363 minutos, y la energía de activación de la reacción es 52,000 cal/mol. Desde estos datos, estimar el tiempo requerido para que el óxido de etileno se descomponga un 75% a 450°C. *Respuesta:* 13.5 minutos.

22. Las constantes de velocidad específica para la neutralización del 2-nitropropano por una base en solución acuosa se dan por la expresión [Maron y LaMer, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2588 (1938)]:

$$\log_{10} k = \frac{-3163.0}{T} + 11.899$$

El tiempo se expresa en minutos, mientras que la concentración se da en moles por litro. Calcular la energía de activación, y el período de vida media a 10°C cuando las concentraciones iniciales de la base y ácido son cada una de ellas 0.008 moles/litro.

23. Los diámetros moleculares del O_2 y H_2 son 3.39×10^{-8} cm y 2.47×10^{-8} cm, respectivamente. Cuando 1 g de O_2 y 0.1 g de H_2 se mezclan en un frasco de 1 litro a 27°C, ¿cuál será el número de colisiones por centímetro cúbico por segundo? *Respuesta:* 2.76×10^{29}.

24. La energía de activación para la descomposición de una reacción gaseosa bimolecular es 20,000 cal/mol. Calcular la fracción de las moléculas que tienen energía suficiente para descomponerse a 27°C y a 227°C.

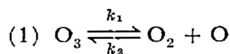
25. La reacción en fase de gas $2\,A \longrightarrow B + C$ es bimolecular con una energía de activación de 24,000 cal/mol. El peso molecular y el diámetro de A son respectivamente 60 y 3.5 Å. Calcular, a partir de la teoría cinética, la constante de velocidad específica para la descomposición a 27°C.
Respuesta: 3.8×10^{-7} (moles/litro)$^{-1}$ seg^{-1}.

26. Demostrar que la ecuación (76) sigue el mecanismo postulado para la descomposición de primer orden del etano dada en la página 589.

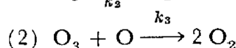
27. La descomposición del ozono gaseoso, $2\,O_3 \longrightarrow 3\,O_2$, exhibe una ley de la velocidad dada por

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

Demostrar que dicha ley se deduce a partir del mecanismo siguiente:



$$(1)\quad O_3 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O$$



$$(2)\quad O_3 + O \xrightarrow{k_3} 2\,O_2$$

bajo el supuesto de que $k_2 \gg k_3$, ¿cuál es la expresión que resulta para k?

28. Supongamos que en la etapa (1) del problema anterior hay involucrado un equilibrio con una constante K. (a) ¿Cuál será la ecuación resultante para la velocidad de la reacción? (b) ¿Cuál es la expresión para la constante de velocidad?

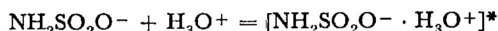
29. Supongamos que la energía de activación observada experimentalmente en la descomposición del ozono en el problema 27 es E_a. (a) ¿Cómo está relacionada E_a a las energías de activación para las etapas de reacción individuales? (b) ¿Cuál es el significado de $(E_{a_1} - E_{a_2})$?
Respuesta: (a) $E_a = E_{a_1} + E_{a_3} - E_{a_2}$.

30. ¿Cuál será la relación de E_a para la descomposición del ozono a las energías involucradas en el mecanismo postulado en el problema 28?

31. En la hidrólisis del ácido sulfámico [Maron y Berens, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3571 (1950)] $k = 1.16 \times 10^{-3}$ (moles/litro)$^{-1}$ seg^{-1} a 90°C, mientras $E_a =$ 30,500 cal mol^{-1}. De estos datos hallar: (a) ΔF^*; (b) ΔH^*, y (c) ΔS^* de la reacción.

Respuesta: (a) 26,400 cal mol^{-1}; (b) 29,800 cal mol^{-1}; (c) 9.4 u.e. mol^{-1}.

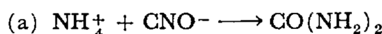
32. De los resultados del problema anterior hallar la constante de equilibrio a 90°C para el proceso de activación



$$NH_2SO_2O^- + H_3O^+ = [NH_2SO_2O^- \cdot H_3O^+]^*$$

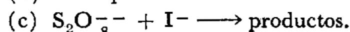
Usando esta constante, calcular la concentración del complejo activado cuando cada ion está presente a una concentración de 0.001 moles por litro, suponiendo que las concentraciones son idénticas a las actividades de los iones.

33. Según la teoría de Brönsted, predecir si las constantes de velocidad específica de las reacciones siguientes permanecen inalteradas, aumentan o disminuyen a medida que incrementa la fortaleza iónica:



(a) $NH_4^+ + CNO^- \longrightarrow CO(NH_2)_2$

(b) La saponificación de un éster.



(c) $S_2O_8^{--} + I^- \longrightarrow$ productos.

34. En ciertas reacciones catalizadas por los iones hidrógeno, se observaron las constantes de velocidad específicas siguientes a 25°C en soluciones de ácido fórmico (HA) y formato de sodio (NaA):

HA (moles/litro)	NaA (moles/litro)	k (min^{-1})
0.250	0	2.55
0.250	0.025	0.682
0.250	0.100	0.172
0.250	0.250	0.0679

A esta temperatura la constante de ionización del ácido fórmico es 1.77×10^{-4}. Hallar el coeficiente catalítico de los iones H^+.

35. En la reacción



$$NH_2SO_2OH + H_2O = NH_4HSO_4$$

en solución acuosa a 80.35°C, se observaron las constantes siguientes a las fortalezas iónicas que se señalan a continuación:

$\mu \times 10^3$	k (moles/litro)$^{-1}$ hr^{-1}
5.06	1.07
11.21	1.02
15.85	0.976
22.94	0.886

De estos datos deducir: (a) las valencias de los iones que reaccionan, y (b) la constante de velocidad corregida para los efectos salinos primarios. A esta temperatura la constante de Debye-Hückel es $A = 0.574$.

14

ESTRUCTURA ATOMICA

El primer intento moderno de explicar la radioactividad de los elementos químicos se hizo merced a la teoría atómica de Dalton formulada en 1808, quien postuló que todo elemento consta de partículas indivisibles denominadas átomos, cada una de las cuales tiene igual masa para un elemento dado, y estos átomos reaccionan entre sí para formar compuestos. Sin embargo, al establecer el átomo como a la unidad de combinación química elemental, no hizo ningún esfuerzo para dar una relación entre los átomos de los diversos elementos. Fue en 1815, cuando Prout al razonar sobre la proximidad de los pesos atómicos de los elementos a los números enteros tomando como base unidad al hidrógeno, sugirió que todos los elementos estaban constituidos de múltiplos de los átomos de hidrógeno. Pero las determinaciones de pesos atómicos posteriores, en especial los del cloro y cobre, mostraban diferencias marcadas de los números enteros, de forma que este principio cayó en descrédito. Sólo al establecerse la existencia de los isótopos, mucho después, se supo apreciar el significado de las desviaciones de los números enteros, y se restableció la hipótesis de Prout como un principio de gran importancia en las consideraciones de la constitución atómica.

Otro principio importante que indicaba la existencia de una relación de orden entre los elementos era la ley periódica descubierta independientemente por Mendeléeff (1869), en Rusia, y Lothar Meyer (1870), en Alemania. Esta ley señala que las propiedades químicas y físicas de los elementos son funciones periódicas de sus pesos atómicos debido a las regularidades de estructura de los átomos y al hecho de que ciertas estructuras repetidas con cierta periodicidad dan propiedades químicas y físicas aná-

logas. No obstante, fue mucho después cuando se encontró la razón de este comportamiento, y se observó que la regularidad no sigue el peso atómico sino el número atómico, es decir, la secuencia numérica del elemento en la tabla periódica.

Finalmente, los investigadores Nicholson y Carlisle, Davy, Berzelius y Faraday demostraron que la materia y electricidad están asociadas íntimamente y que la electricidad misma es de naturaleza corpuscular. Estos hallazgos, seguidos por estudios de las descargas eléctricas a través de los gases rarificados y por el descubrimiento de la radioactividad, establecían que los átomos son divisibles y que su subdivisión consta de las mismas unidades estructurales en todos los casos y que principalmente son el electrón, el protón y el neutrón. La descripción de estas unidades, sus propiedades, y la manera en que las mismas entran a formar los átomos, como se sabe hasta la fecha, será el contenido de este capítulo.

EL ELECTRON

Los gases son, por regla general, conductores pobres de la electricidad. Sin embargo, cuando un tubo lleno de gas se evacúa a presiones de 0.01 mm, o menores, y se aplica un potencial eléctrico a través de un par de electrodos situados internamente y sellados, tiene lugar una descarga entre los electrodos durante la cual hay una corriente de *rayos catódicos*. Estos viajan en línea recta perpendicular a la superficie del cátodo, producen un aumento de la temperatura en cualquier objeto que golpean, atraviesan láminas delgadas de metales colocados en su trayectoria, pero se detienen en otras más gruesas, y producen una sombra marcada sobre cualquier objeto opaco. Al chocar con la pared del tubo producen fluorescencia. El hecho de que estos rayos formen una sombra sugiere que constan de partículas de materia y no son una radiación electromagnética. Estas partículas se desvían por campos eléctricos y magnéticos, señalando que están cargados eléctricamente; y, además, la dirección de la desviación es siempre tal que indica que estas partículas llevan siempre una *carga negativa*. Finalmente, sin que influya la naturaleza del cátodo o del gas en el interior del tubo, las partículas son siempre iguales, y se conocen con el nombre de *electrones*.

El hecho de que éstos sean independientes de la naturaleza de la fuente de que provienen, sugiere que son constituyentes de toda la materia. Para estudiar más precisamente las propiedades de los electrones, Thomson utilizaba una combinación de campos eléctricos y magnéticos colocados en el camino de los electrones a través del tubo de descarga. Este aparato, mostrado en la figura 14–1, consta de un tubo T, dentro del cual está sellado el cátodo C, el ánodo A, una abertura larga y estrecha S para definir el haz electrónico, y un par de electrodos D y D' para aplicar un campo eléctrico. El electroimán que crea el campo magnético (no mostrado) se coloca externo

al tubo. Un haz de electrones que sale de C pasa por un agujero en el ánodo A, se colima en la ranura S, y en ausencia de un campo eléctrico o magnético choca con las paredes del tubo fosforescente en el punto P. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético a través del camino de los electrones, el haz se desvía hacia arriba o abajo de P según la dirección e intensidad del campo. Si ahora se superpone un campo eléctrico de dirección correcta, es posible ajustar su fortaleza hasta que el haz desplazado regresa a su posición original en P. A partir de las relaciones de las fuerzas involucradas, es posible evaluar la relación de la carga del electrón e a su

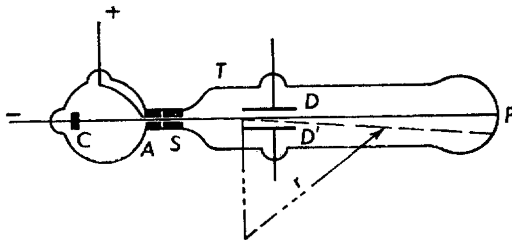


Figura 14–1. Aparato de J. J. Thomson para la determinación de la relación e/m del electrón.

masa m, y así encontró Thomson que e/m es igual a 1.79×10^7 unidades electromagnéticas por gramo. Mediciones más precisas dan un valor de

$$\begin{aligned} e/m &= 1.75880 \times 10^7 \text{ uem g}^{-1} \\ &= 1.75880 \times 10^8 \text{ culombios abs. g}^{-1} \end{aligned} \tag{1}$$

Con el fin de resolver esta relación, debe obtenerse la carga del electrón de una manera independiente. Esta determinación se llevó a cabo por R. A. Millikan en el año 1913 con gran exactitud con sus famosos experimentos de la gota de aceite.

En la figura 14–2 se muestra un diagrama esquemático del aparato usado por Millikan. Consistía de una cámara B, sumergida en un termostato (no mostrado) y lleno con aire cuya presión se podía controlar mediante una bomba de vacío y era leída con un manómetro M. En el extremo inferior de la cámara se instalaban dos placas condensadoras C y C' a través de las cuales se podía aplicar un potencial mediante la batería S. El espacio comprendido entre las placas se iluminaba con una fuente luminosa situada en frente de la ventana en la cámara, W_1, y se podía observar por un telescopio de baja potencia situado en frente del aparato y dispuesto con cabellos transversales situados entre sí a una distancia definida. Mediante un atomizador A, se esparce un rocío de gotas de aceite en B. En el recorrido, una de estas gotitas desciende hacia C y pasa por una abertura de

esta placa, O, dentro del espacio comprendido entre C y C'. En cuanto sucede esto, se cierra la abertura O, y la velocidad de caída de la gota a través del aire por la acción de la gravedad se determinaba midiendo el tiempo necesario para que pase entre los cabellos transversales del telescopio. En esta etapa, un haz de rayos X procedentes de la fuente R pasaba por la ventana W_2 dentro del espacio comprendido entre las placas, y ionizaba las moléculas de aire formándose iones que de vez en cuando resultaban capturados por las gotas de aceite quedando éstas con una carga. Cuando ahora se aplicaba un campo electrostático desde S, por medio de las placas del condensador, la gota de aceite con su carga podía

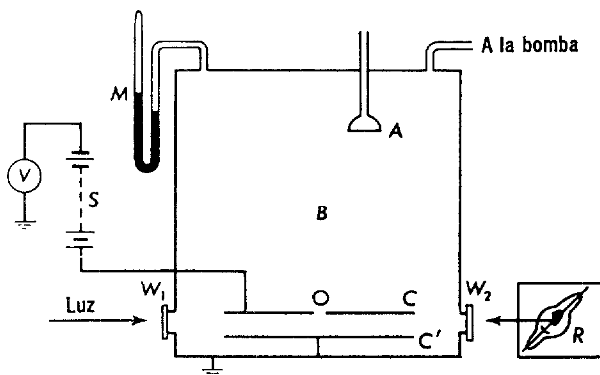


Figura 14–2. Aparato de Millikan de la gota de aceite.

hacerse descender más rápidamente u obligarla a moverse contra la acción de la gravedad con una velocidad que depende de la dirección del campo, su magnitud y la carga de la gota. La velocidad de ascenso o descenso podía observarse determinando el tiempo de paso entre los cabellos. En efecto, una vez que la partícula quedó atrapada entre los platos, se hacía caer o elevar a voluntad simplemente quitando el campo electrostático o invirtiendo su signo, y así se lograban repetidas mediciones con una partícula cualquiera.

Si designamos por v_1 la velocidad de caída de la partícula bajo la acción de la gravedad g; v_2 la velocidad de ascenso de la partícula contra la gravedad cuando se aplica un campo electrostático de intensidad X, y m' y e' son la masa y carga de la gota respectivamente, entonces estas cantidades se hallan conectadas mediante la relación

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{m'g}{Xe' - m'g} \tag{2}$$

Los valores de m' requeridos en la ecuación (2), a fin de hallar e', se obtuvieron mediante la forma modificada de la ley de Stokes. De sus múltiples experiencias con todos los tipos de gotas y diversas intensidades de los cam-

pos, encontró Millikan que e' no era constante. Sin embargo, observó que existía un *factor común* en todos los valores de e' que hacen que las diversas cargas observadas sean *múltiplos enteros de un factor común.* Esto constituye una excelente confirmación de la atomicidad de la electricidad e indica que las distintas gotas han capturado y retenido uno, dos, o más iones gaseosos en su superficie. El valor de este mínimo factor común deducido por Millikan era 4.774×10^{-10} unidades electrostáticas, y debe ser por lo tanto, la carga de la unidad de electricidad o electrón.

La redeterminación de la viscosidad del aire y otras correcciones hechas en este trabajo han mostrado que el valor de la carga del electrón es,

$$\begin{aligned} e &= 4.80298 \times 10^{-10} \text{ ues/electrón} \\ &= 1.60210 \times 10^{-20} \text{ uem/electrón} \\ &= 1.60210 \times 10^{-19} \text{ culombios abs./electrón} \end{aligned} \qquad \textbf{(3)}$$

A partir de e/m y e la masa del electrón se deduce que es igual que

$$\begin{aligned} m &= \frac{e}{(e/m)} \\ &= \frac{1.60210 \times 10^{-19}}{1.75880 \times 10^{8}} \\ &= 9.1091 \times 10^{-28} \text{ g por electrón} \end{aligned} \qquad \textbf{(4)}$$

Esta masa del electrón se puede comparar con la del átomo de hidrógeno, que es, el peso atómico del hidrógeno dividido por el número de Avogadro, es decir

$$m_{\text{H}} = \frac{1.00797}{6.0225 \times 10^{23}} = 1.673 \times 10^{-24} \text{ g}$$

De m_{H} y m se observa que la masa del átomo de hidrógeno es 1836 veces mayor que la del electrón.

La masa del electrón dada en la ecuación (4) es *en reposo;* es decir, cuando no posee movimiento o sus velocidades son muy pequeñas en comparación con las de la luz. Sin embargo, cuando el electrón se mueve a velocidades muy grandes entonces, de acuerdo con la teoría relativista, la masa se incrementa según la ecuación

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \qquad \textbf{(5)}$$

donde m_0 es la masa del electrón en reposo, m aquélla cuando se encuentra en movimiento con una velocidad v, y c es la velocidad de la luz. La ecuación (5) muestra que m se incrementa con v hasta que la masa del electrón se hace infinito para $v = c$. Esta ecuación es aplicable también a cualquier

cuerpo cuya masa en reposo en m_0, cuando se mueve con velocidades muy elevadas.

LA NATURALEZA ONDULATORIA DEL ELECTRON

Hasta aquí hemos tratado al electrón como una partícula. Sin embargo, como se señaló en el capítulo 2, aquél posee también propiedades ondulatorias. De lo cual se concluye que, dependiendo de la forma de observación los electrones poseen la facultad de comportarse como partículas y ondas. Así en un tubo de descarga los electrones presentan atributos de partículas, mientras que en los experimentos de difracción electrónica actúan como ondas y dan modelos de difracción al reflejarse en las superficies cristalinas.

Esta dualidad de conducta que presenta también la luz y los átomos, constituye una ilustración del *principio de incertidumbre de Heisenberg* enunciado en 1927, que establece que *es imposible definir simultáneamente el momento y posición de un cuerpo.* Precisamente, Heisenberg mostró que el producto de la incertidumbre en la posición de un cuerpo Δx, y la del momento Δp, está relacionada con la constante de Planck, por la expresión

$$(\Delta x)(\Delta p) \geq \frac{h}{4\pi} \tag{6}$$

En consecuencia, en cuanto se intenta definir exactamente la posición de un cuerpo, es decir, hacer Δx muy pequeño, Δp se hace grande, y recíprocamente. Ahora, al estudiar el electrón en los experimentos de descarga nos concentramos en la definición exacta de su velocidad y momento, y llegamos a la conclusión de que el electrón es una partícula. Por otro lado, cuando se llevan a cabo experimentos de difracción electrónica, se hace hincapié en la posición del electrón. De aquí su momento se hace una cantidad ambigua, y el electrón se comporta como una onda. De estas consideraciones se deduce que la naturaleza corpuscular del electrón se pone de manifiesto cuando el experimento particular que se lleva a cabo comprende una definición de su velocidad, momento, o energía, mientras que las propiedades ondulatorias surgen cuando se fija su posición.

EL PROTON

Como los átomos que componen la materia son generalmente neutros e incluso la masa de los más ligeros como el hidrógeno, es mucho mayor que la del electrón, evidentemente debe encontrarse en los átomos electricidad positiva con la cual, con toda probabilidad se halla asociada la mayor parte de su masa. El problema es, entonces, buscar la unidad de carga positiva y asociarle la masa.

Como una indicación preliminar a la respuesta de este problema, consideremos los átomos más simples y ligeros, los de hidrógeno. Bajo las condiciones ordinarias, este átomo es eléctricamente neutro y tiene una masa de 1.67×10^{-24} g, que es 1836 veces mayor que la del electrón. Cuando este átomo se convierte en ion, se encuentra que su carga es exactamente igual a la del electrón pero de signo opuesto. Además, la masa del ion hidrógeno cargado positivamente, o *protón*, es muy próxima a la del átomo de hidrógeno. Estos hechos sugieren que la unidad de electricidad positiva es el protón con una masa 1835 veces la del electrón y que el átomo de hidrógeno se compone de un protón y un electrón.

No es necesario descansar totalmente en este tipo de razonamientos conjeturables, puesto que hay procedimientos directos de producción de rayos positivos y es posible medir la relación e/m. En 1886 Goldstein descubrió que en los tubos de descarga están presentes no sólo los rayos catódicos constituidos de electrones en movimiento hacia el ánodo, sino también rayos positivos que se mueven en sentido contrario. Al perforar el cátodo, estos *rayos positivos* o *canales* se pueden hacer pasar por los agujeros hacia atrás y estudiar el efecto de los campos eléctricos y magnéticos sobre ellos. Por estos procedimientos se establece que estos rayos constan de partículas cargadas positivamente que a diferencia con los electrones llevan apareadas prácticamente la totalidad de la masa atómica de la cual derivan. Además, estas partículas no son emitidas por el ánodo, sino que se originan entre los electrodos por ionización de los átomos de gas por un bombardeo electrónico. Con medios apropiados se generan estos rayos también por emisión de los iones positivos desde los ánodos, en cuyo caso los rayos constan de iones del metal usado. El hecho significativo que revela estos estudios es que, aunque la unidad de carga positiva puede asociarse con los iones de diversas masas, ninguna partícula encontrada es de una masa menor que la del protón. De importancia adicional es la observación de que las masas de todos los iones más pesados que el hidrógeno son, dentro de límites muy estrechos, múltiplos enteros de la masa del protón. Estos hechos indican que el protón es la unidad de electricidad positiva y que lo mismo que los electrones entra en la constitución de todos los átomos.

ANALISIS DE RAYOS POSITIVOS E ISOTOPOS

Aston descubrió un método de investigación de los rayos positivos conocido con el nombre de *espectrógrafo de masas,* con el cual es posible determinar las masas de las partículas cargadas positivamente con una seguridad mayor que la de una parte por millón. El principio del espectrógrafo se comprenderá mejor con la ayuda del diagrama esquemático de la figura 14–3. Se hace colimar un haz de rayos positivos por las rejillas S_1 y S_2 obligándolo a pasar entre las placas cargadas P_1 y P_2. Bajo la influencia

del campo electrostático el haz se expande, y el grado de deflexión que alcanza depende de la carga y velocidad de cada partícula. En esta dispersión se seleccionan únicamente aquellos iones que pueden atravesar la estrecha rejilla S_3, que así van a dar a un campo electromagnético M destinado a desviarlas en sentido contrario al campo eléctrico. A partir de las relaciones que se obtienen del aparato, se demuestra que para una intensidad de campo eléctrico y de magnético dados, todas las partículas con cierta relación de carga-masa irán a un foco correspondiente a un punto tal como F. Además, el foco de todas las partículas de las diferentes relaciones cargas-masa queda en una línea recta situada a lo largo de GH. En consecuencia, una placa fotográfica colocada según GH registrará por una banda angosta los puntos focales de todos los iones con una relación fija de carga-masa, mientras que una serie de bandas nos señala el lugar de todos los iones con diversas relaciones de carga-masa en el mismo haz. La gran analogía de tal placa a una de espectro común es la que explica el nombre de este aparato.

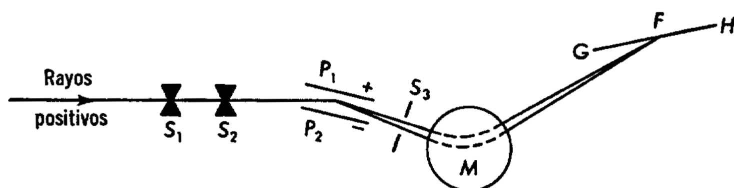


Figura 14–3. Diagrama esquemático del espectrógrafo de masas de Aston.

Diseños más actuales del espectrógrafo no tienen la placa fotográfica y la sustituyen con dispositivos de detección y registro que proporcionan directamente las gráficas de intensidad de corriente contra la masa atómica. Esto se hace focalizando todos los iones de una relación de carga-masa dados, en una abertura, y dejando pasar después la corriente positiva sobre los instrumentos de detección y registro.

Del estudio de los espectros de masa es posible deducir con precisión los valores de los pesos atómicos. El espectrógrafo de masa revela también que muchos elementos, que se consideraban constituidos de átomos de una sola masa, son en realidad mezclas de átomos de masas diferentes pero de igual número atómico llamados *isótopos.* Así el cloro, con un peso atómico de 35.453, consta de dos isótopos de pesos 35 y 37 mezclados en proporción que dan el peso atómico total señalado arriba. De igual manera, el peso atómico del magnesio, 24.312, consiste de los isótopos de masas 24, 25 y 26. En todos los casos la proporción de los isótopos en la mezcla es tal que proporciona el peso atómico observado.

En la tabla 14–1 se dan los pesos atómicos de cierto número de elementos ligeros como se deduce del espectrógrafo de masas. La inspección de dicha tabla revela que las masas de los diversos elementos se encuentran muy próximos a los números enteros y múltiplos de peso atómico del átomo de hidrógeno. Este hecho concede crédito a la hipótesis de Prout. También la existencia de los isótopos da cuenta de los pesos atómicos fraccionarios deducidos por métodos químicos y muestra por qué no se podía observar regularidad satisfactoria en éstos que apoyaran la sugestión de Prout.

TABLA 14–1. Masas atómicas deducidas espectrográficamente

Nº atómico	Atomo	Masa redondeada	Peso atómico	Abundancia (%)
1	H	1	1.00782	99.985
		2	2.01410	0.015
2	He	3	3.01603	10^{-5}
		4	4.00260	100.00
3	Li	6	6.01511	7.4
		7	7.01599	92.6
4	Be	9	9.01217	100.00
5	B	10	10.01295	18.83
		11	11.00942	81.17
6	C	12	12.00000	98.892
		13	13.00333	1.108
7	N	14	14.00307	99.64
		15	15.00009	0.36
8	O	16	15.99491	99.76
		17	16.99913	0.04
		18	17.99916	0.20

HIDROGENO Y DEUTERIO

Entre los métodos que se utilizan para separar o enriquecer isótopos se encuentran el espectrógrafo de masa, la difusión, la centrifugación, difusión térmica, electrólisis, destilación fraccionada e intercambio químico. No es posible describir aquí ninguno de estos métodos o sus resultados. No obstante, es de interés señalar las diferencias encontradas entre el hidrógeno ordinario y su isótopo más pesado, el *deuterio,* cuyo símbolo es *D*. Este isótopo fue descubierto por Urey y sus colaboradores en la Universidad de Columbia. En el gas hidrógeno ordinario el deuterio se encuentra presente aproximadamente en una parte en 6600 de hidrógeno ligero. El isótopo más pesado ordinariamente se concentra por electrólisis de las soluciones acuosas alcalinas, en cuyo caso los átomos de hidrógeno más ligeros escapan más fácilmente que los de deuterio, y la solución se hace más concentrada en D_2O,

agua pesada. Al repetir la electrólisis cierto número de veces, se puede preparar y estudiar el D_2O.

En la tabla 14–2 se presentan contrastadas las propiedades del hidrógeno y deuterio, mientras que en la 14–3 se comparan las propiedades del agua ligera y pesada. Estos datos muestran apreciables diferencias entre las propiedades del H_2 y del D_2, lo mismo que entre las del H_2O y las del D_2O. Las diferencias en las dos formas del agua afectan significativamente la solubilidad, conductancia, relaciones de equilibrio, y las velocidades de las diversas reacciones llevadas a cabo en estos medios como solventes. Sin embargo, las diferencias entre el hidrógeno y el deuterio son mucho más pronunciadas que aquéllas entre los isótopos de otros elementos, donde las diferencias relativas de masa son menores que en este caso.

TABLA 14–2. Comparación de las propiedades de los isótopos del hidrógeno

Propiedad	H_2	D_2
Volumen molar del sólido	26.15 cc	23.17 cc
Punto triple	13.92°K	18.58°K
Calor de fusión	28 cal/mol	47 cal/mol
Punto de ebullición	20.38°K	23.50°K
Calor de vaporización en el punto triple	217.7 cal/mol	303.1 cal/mol

TABLA 14–3. Comparación de las propiedades del H_2O y D_2O

Propiedad	H_2O	D_2O
Densidad relativa, 25°/25°C	1.0000	1.1079
Punto de fusión	0.00°C	3.82°C
Punto de ebullición	100.00°C	101.42°C
Tensión superficial, 20°C	72.75 dinas/cm	67.8 dinas/cm
Temperatura de densidad máxima	4.0°C	11.6°C
Constante dieléctrica, 25°C	78.54	78.25
Viscosidad, 20°C	10.09 milipoises	12.6 milipoises
Calor de fusión	1436 cal/mol	1510 cal/mol
Calor de vaporización	10,480 cal/mol	10,740 cal/mol

EL NEUTRON

En 1920 Rutherford sugirió que puede existir también en los átomos una partícula de esencialmente igual masa que la del protón, pero sin carga. La existencia de tales partículas sin carga, llamadas *neutrones,* quedó establecida en 1932 por Chadwick. Estas partículas poseen propiedades inde-

pendientes de la fuente procedente y no son influenciadas por los campos magnéticos y eléctricos, indicando así la ausencia de carga, y su masa es de 1.00866 unidades atómicas, casi idéntica con la del protón, 1.00728.

LA TEORIA ATOMICA DE RUTHERFORD

Aunque los hechos demuestran la existencia de los protones, neutrones y electrones como constituyentes de la materia, no señalan cómo estos constituyentes se encuentran dispuestos. Rutherford hizo el primer intento de resolver este problema y su teoría se basa en las observaciones hechas por Geiger, Marsden y él mismo sobre la dispersión de las partículas α por las hojas metálicas. Estas partículas son productos de emisión de ciertas desintegraciones radiactivas; poseen una masa aproximadamente de cuatro veces la del protón y contienen dos cargas positivas. Son en efecto, núcleos de helio, es decir, átomos de helio de los cuales se han eliminado dos electrones. Cuando Geiger y Marsden bombardeaban hojas metálicas delgadas con las partículas α, encontraban que mientras la mayoría de ellas pasaban las hojas sin resultar afectadas, aproximadamente una en 20,000 sufría una desviación brusca en ángulos de 90° o mayores. Al buscar una explicación de estos resultados debe tenerse en cuenta que los electrones, a causa de su masa pequeña, no serían capaces de desviar las partículas α. En consecuencia, el origen de estas desviaciones tan considerables requiere fuerzas mucho mayores que pueden surgir únicamente de la interacción de las partículas de igual carga como las usadas en el bombardeo. Finalmente, como la mayoría de las partículas α permanecen sin alteración después de cruzar la lámina, estos orígenes de la desviación no se encuentran totalmente continuos a través de la hoja, sino más bien localizados en espacios que son relativamente pequeños comparados con el espacio total de la hoja. Basándose en estas consideraciones, Rutherford sugirió que los átomos constan de sistemas solares en miniatura, en los cuales todas las cargas positivas están localizadas en el centro del átomo, mientras los electrones requeridos para lograr un balance eléctrico giran alrededor del núcleo a cierta distancia del mismo, a semejanza de los planetas que lo hacen alrededor del sol. En consecuencia el átomo, según esta descripción, consta esencialmente de espacio vacío, y las partículas α dirigidas contra una lámina delgada serán capaces de atravesarla sin experimentar desviación, en tanto no se aproximen al núcleo, en cuyo caso la fuerza de repulsión existente ocasiona una gran desviación de la partícula incidente.

Por un análisis matemático, Rutherford fue capaz de deducir que la carga del núcleo responsable de las desviaciones observadas resultaba aproximadamente igual a la mitad del peso atómico del metal que constituía la hoja. Además, fue capaz de estimar que las dimensiones de los núcleos eran del orden de 10^{-12}–10^{-13} cm, dimensiones que junto con la de los electrones

eran solamente un 10^{-12}–10^{-15} la de los volúmenes ocupados realmente por los átomos. De estas cifras se deduce que sólo $1/10^{12}$ a $1/10^{15}$ del volumen de un átomo se halla ocupado por los protones, electrones y neutrones, siendo el resto un espacio vacío.

LA CARGA DEL NUCLEO

Los descubrimientos iniciales de Rutherford en la dispersión de las partículas α no le condujeron a una definición exacta de la carga nuclear. El primer postulado preciso de que *la carga nuclear de un átomo es idéntica con su número atómico* lo hizo van der Broeck en 1913. No obstante, la primera evidencia directa sobre este punto se debe a Moseley al estudiar (1913, 1914) las radiaciones X emitidas por diversos elementos.

Los rayos X se emiten cuando un blanco metálico se bombardea con electrones rápidos. No se observa ninguna radiación X de un blanco dado hasta que los electrones adquieren cierto umbral de velocidad característico de cada uno de los metales. Una vez que los electrones de bombardeo alcanzan o sobrepasan la velocidad necesaria, cada metal emite radiaciones X que consisten de series de líneas que poseen frecuencias fijas características de la sustancia que sirve de blanco. Los diversos conjuntos de líneas así obtenidas se dividen en series conocidas como *K*, *L*, *M*, etc., mientras las líneas dentro de cada una de dichas series se refieren según la secuencia α, β, γ, etc. Así la línea K_α es la primera en la serie *K*, la L_β es la segunda en la segunda serie, etc.

Moseley emprendió la tarea de estudiar los espectros de rayos X de los elementos que se encuentran entre el aluminio y el oro en la tabla periódico para averiguar si existen regularidades entre los mismos. Como un resultado de esta investigación exhaustiva encontró que los espectros observados seguían la misma secuencia que los elementos en la tabla periódica, y lo que es más importante, encontró también que si tomamos las frecuencias de cualquier línea particular en todos los elementos, tales como K_α y K_β; entonces las frecuencias están relacionadas entre sí mediante la ecuación

$$\sqrt{\nu} = a(Z - k) \tag{7}$$

donde ν es la frecuencia de cualquier línea K_α, K_β, etc., en particular, Z es el *número atómico* del elemento en la tabla periódica, y a y k son constantes de cualquier tipo de línea en particular. La regularidad así observada se obtiene sólo cuando se usa el *número atómico,* pero no con el peso atómico. Esto sugiere que la cantidad fundamental involucrada en la radiación X no es el peso atómico sino el número atómico. Además, como la radiación se origina como consecuencia del desplazamiento de los electrones que rodean al núcleo, y como estas radiaciones presentan regularidad según el número ató-

mico, Moseley concluyó que el cambio en el número atómico desde un elemento a otro representa la variación regular en el número de electrones extranucleares en el átomo neutro, es decir, *el número de electrones que rodean el núcleo es idéntico al número atómico de un elemento.* Además, como el número de electrones de un átomo debe ser igual a la carga del núcleo a fin de lograr la neutralidad eléctrica, se deduce también que el número atómico da las unidades de carga positiva del núcleo. Lo correcto de esta conclusión ha sido verificado por Chadwick con su trabajo en la dispersión de las partículas *alfa,* y ciertas observaciones de la desintegración radiactiva.

DISTRIBUCION DE LOS ELECTRONES, PROTONES Y NEUTRONES EN UN ATOMO

Ahora estamos en condiciones de estudiar el número de electrones, protones y neutrones en un átomo y su distribución. En la escala de peso atómico, la masa del protón o neutrón es esencialmente la unidad. Además, a causa de la masa relativamente baja del electrón comparada con la de los protones o neutrones, la masa atómica se debe principalmente a la de los dos últimos. Por eso, si designamos por A al peso atómico de un elemento cualquiera, éste será también la suma de protones y neutrones en el mismo. Ahora bien, Moseley mostró que el número de electrones externos es Z, donde éste es el número atómico y también la carga del núcleo. Como únicamente los protones llevan una carga, esto significa que hay presentes en el núcleo Z protones y $(A - Z)$ neutrones.

Por lo tanto, la descripción que cabe hacer del átomo es la siguiente: Z protones y $(A - Z)$ neutrones. Para balancear la carga del núcleo existen Z electrones distribuidos fuera del núcleo que giran a su alrededor. Así, en el caso del hidrógeno con $A = 1$ y $Z = 1$ hay sólo un protón en el núcleo y un electrón a su alrededor. En el berilio con $A = 9$ y $Z = 4$ existe un núcleo compuesto de cuatro protones y cinco neutrones con cuatro electrones externos. Finalmente, en un átomo como el uranio, con $A = 238$ y $Z = 92$, deben hallarse 92 protones y 146 neutrones en el núcleo y 92 electrones satélites.

Rutherford creía que los electrones externos podían ocupar cualquier posición externa y que poseían energías cualesquiera que variaban continuamente. Sin embargo, este concepto se ve contradicho por los espectros atómicos, que son discontinuos. También sucede que un electrón girando constituye una carga en movimiento y de acuerdo con la electrodinámica clásica tal cuerpo debe irradiar energía continuamente. En consecuencia de esta pérdida de energía por radiación, la órbita de revolución de un electrón debe ser cada vez menor hasta que se precipite en el núcleo reteniéndose en el mismo. Este comportamiento no se ha observado nunca.

Para vencer todas estas dificultades, Niels Bohr postuló en 1913 su famosa teoría de la estructura atómica, que antes de que se presente es necesario introducir dos tópicos que son la teoría cuántica de la radiación y la emisión de las líneas espectrales por los átomos excitados.

LA TEORIA CUANTICA DE LA RADIACION

Cuando la radiación choca contra una superficie de un cuerpo, parte de la energía se refleja, parte se absorbe y otra se trasmite. La razón de esta absorción incompleta es que los cuerpos ordinarios por regla general absorben imperfectamente la radiación. En contraste tenemos al *cuerpo negro,* que por definición es un perfecto absorbedor de la energía y retiene cualquier energía radiante que choca con él. Aunque una superficie metálica ennegrecida o el negro de carbón se aproximan bastante a un cuerpo negro, una esfera hueca con su superficie interna ennegrecida y provista de una pequeña abertura, reúne la condición definida mucho más satisfactoriamente. Cualquier radiación que entra por dicha abertura se refleja en las paredes hasta que toda ella queda absorbida finalmente.

Un cuerpo negro no solamente es un absorbedor perfecto de la energía radiante sino también un perfecto radiador. En efecto, de todos los cuerpos calientes a cierta temperatura es el que radia el máximo de energía posible y además se encuentra en equilibrio con sus alrededores y radia en un tiempo dado por unidad de área la misma cantidad de energía que absorbe.

La cantidad de energía E radiada por un cuerpo negro por unidad de área y tiempo está dado por la *ley de la cuarta potencia de Stefan-Boltzmann,* esto es

$$E = \sigma T^4 \tag{8}$$

donde T es la temperatura absoluta, mientras que σ es una constante universal igual a 5.6697×10^{-5} cuando la energía se da en ergios, el tiempo en segundos; y el área en centímetros cuadrados. Esta energía no se emite con una sola frecuencia, ni está distribuida uniformemente a lo largo del espectro. Lummer y Pringsheim mostraron que la energía emitida depende de la temperatura y longitud de onda en la forma indicada en la figura 14–4. Para cada temperatura existe una longitud de onda a la cual la energía radiada es un máximo. De nuevo también, la posición de este máximo se desplaza con el incremento de temperatura hacia longitudes de onda menores, y el máximo mismo es más pronunciado cuanto mayor es la temperatura.

Wien, en 1896, y Lord Rayleigh, en 1900, intentaron explicar esta distribución de la radiación del cuerpo negro en base a los conceptos clásicos de la emisión continua de la radiación. Aunque la ecuación de Wien era

bastante satisfactoria con las longitudes de onda corta y la de Rayleigh para las altas, ninguna de ellas era capaz de explicar completamente todos los fenómenos observados. Este fracaso de las teorías clásicas de la radiación condujo a Max Planck, en 1900, a descartarlas y a establecer la hipótesis

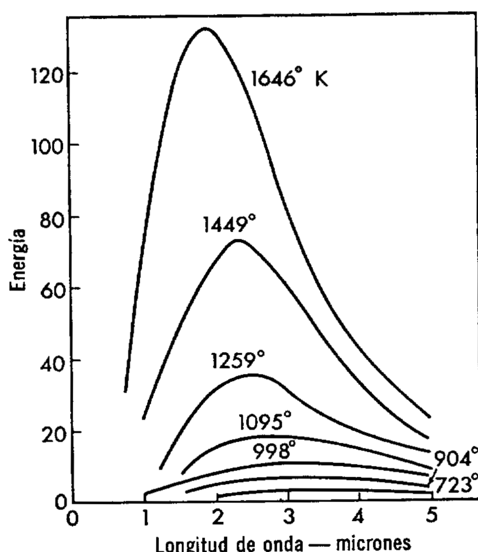


Figura 14–4. Distribución de la energía en la radiación del cuerpo negro.

de que *los cuerpos negros no radian energía en forma continua, sino discontinuamente en paquetes llamados quanta,* según la relación

$$E = h\nu \qquad \textbf{(9)}$$

E es el *quantum* de energía irradiada, ν es la frecuencia, y h, llamada *constante de Planck,* es una constante universal igual a 6.6256×10^{-27} ergios-segundo. La ecuación (9) es la relación fundamental de la *teoría cuántica de la radiación.* Planck consideraba al cuerpo negro como constituido de osciladores de dimensiones moleculares, cada uno de ellos con una frecuencia de vibración fundamental ν, y emitiendo según la relación $E_1 = h\nu$, o en *múltiplos enteros de n,* por lo tanto $E_n = nh\nu$. Con esta base fue capaz de deducir para la energía radiada E_λ por un cuerpo negro a cualquier longitud de onda λ la relación

$$E_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/kT\lambda} - 1} \qquad \textbf{(10)}$$

donde c es la velocidad de la luz, T la temperatura absoluta, y k la constante de los gases por molécula, es decir, R/N. Esta ecuación no sólo reproducía

excelentemente la distribución espectral de energía, sino que daba cuenta de las ecuaciones de Wien y Rayleigh.

El éxito de Planck condujo a Einstein, en 1905, a generalizar la teoría. Einstein postuló que toda *la energía radiante de un cuerpo debe ser absorbida o emitida en cuantos cuya magnitud depende de la frecuencia según la ecuación (9), o en múltiplos de la misma.* Además, Einstein arguyó que la radiación no sólo se emite o absorbe en cuantos, sino que se propaga en el espacio en estas unidades, llamadas *fotones* de luz. Esta teoría asocia a la luz un carácter corpuscular idéntico al establecido para la electricidad y materia.

La teoría corpuscular de la luz establecida por Einstein se ha visto confirmada por las observaciones en la emisión electrónica producida por la luz, por el efecto fotoeléctrico inverso, esto es, la emisión de la radiación por el bombardeo electrónico, así como en la generación de los rayos X, por el efecto Compton que tiene lugar por las colisiones entre fotones y electrones, y en otros fenómenos. Detalles de estos fenómenos se encuentran en los libros de la teoría cuántica.

ESPECTROS DE LINEAS DE LOS ATOMOS

Si calentamos un cuerpo a temperaturas muy elevadas, emite radiaciones que pueden pasar a través de un espectrógrafo, y descomponerse entonces en sus longitudes de onda componentes que se recogen en una placa fotográfica. Cuando tales espectrogramas se analizan, se encuentra que los sólidos dan espectros continuos. Por otra parte, los gases y los vapores dan series de líneas, llamadas *espectrales,* o bandas espectrales que consisten de muchas líneas juntas. Los espectros de banda son radiaciones emitidas por las *moléculas,* mientras que los *espectros de línea* se deben a los *átomos.* Por ahora estamos interesados únicamente en estos últimos.

De todos los elementos el espectro de líneas más sencillo es el que presenta el átomo de hidrógeno. El espectro de éste consta de numerosas líneas que se clasifican en grupos o series. Cada una de éstas está relacionada mediante una fórmula, que en el caso de la serie de *Balmer,* surge en el intervalo del espectro visible, y adquiere la forma

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (11)$$

donde λ es la longitud de onda de la línea, cuyo valor recíproco, $\bar{\nu}$, se llama *número de onda,* esto es, el número de ondas por centímetro; R_{H} es la *constante de Rydberg* y vale 109,677.58 cm^{-1}, y n es un número que toma los valores 3, 4, 5, etc., Análogamente, las líneas en las otras series pertenecientes al hidrógeno se expresan con fórmulas análogas a la ecua-

ción (11). En efecto, las líneas de todas las series se pueden representar por la expresión general siguiente:

$$\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{12}$$

donde los valores de n_1 y n_2 para los diversos casos se resumen en la tabla 14–4. El hecho significativo que se observa aquí es que cada línea de

TABLA 14–4. Series espectrales observadas en el hidrógeno atómico

Series	n_1	n_2	Región espectral
Lyman	1	2, 3, 4, . . .	Ultravioleta
Balmer	2	3, 4, 5, . . .	Visible
Paschen	3	4, 5, 6, . . .	Infrarrojo
Brackett	4	5, 6, 7, . . .	Infrarrojo
Pfund	5	6, 7, . . .	Infrarrojo

cada serie queda representada mediante una diferencia de dos términos, uno es R_H/n_1^2, donde n_1 tiene un valor fijo y otro R_H/n_2^2, donde n_2 toma valores consecutivos enteros comenzando con $n_2 = n_1 + 1$. El significado de esta importante regularidad aparecerá pronto cuando hablemos de la teoría de Bohr.

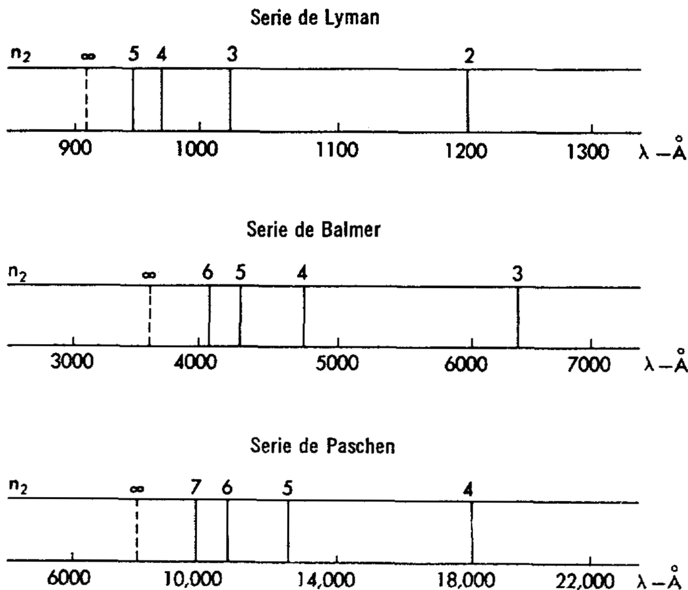


Figura 14–5. Series en los espectros del hidrógeno atómico.

En la figura 14–5 se muestran las líneas espectrales dadas en la ecuación (12) para tres series y los valores de n_2 que les corresponden. Las líneas de puntos corresponden a las longitudes de onda que resultan cuando $n_2 = \infty$, y representan los límites de cada serie. Como puede observarse, el espacio entre las líneas es grande para pequeños valores de n_2, y disminuye rápidamente a medida que n_2 incrementa.

Los espectros de los elementos restantes son más complicados. Los de los átomos gaseosos ionizados, como por ejemplo el helio He^+, Li^{++}, o berilio Be^{+++}, presentan una gran semejanza con el hidrógeno, y se dice que poseen carácter hidrogénico. Con átomos más pesados, sin embargo, o no ionizados, la situación es más compleja y se precisa un método de clasificación diferente. No obstante, los espectros de todos los elementos se pueden disponer en series, cada una de las cuales se representa como una diferencia de los dos términos, uno fijo y característico de la serie, y el otro variable para cada línea.

TEORIA DE BOHR DE LA ESTRUCTURA ATOMICA

Para dar cuenta de las líneas espectrales de los elementos y eliminar las objeciones levantadas contra el átomo de Rutherford, Niels Bohr propuso en 1913 una teoría atómica radicalmente diferente de cuantas hasta entonces se habían establecido. Lo mismo que Rutherford, consideró al átomo constituido de un núcleo con electrones girando a su alrededor. Sin embargo, mientras Rutherford no señalaba restricciones en las órbitas electrónicas, Bohr postulaba que sólo eran posibles órbitas para las cuales el momento angular es un *número entero n* múltiplo de la cantidad $(h/2\pi)$, donde h es la constante de Planck. Esta suposición constituye *una cuantización del momento angular* del electrón. Bohr además estableció que en tanto un electrón permanece en una órbita no radia energía a pesar de las exigencias de la termodinámica clásica, y de aquí que la energía de un electrón permanece constante en tanto no cambia de órbita. Así el segundo postulado introduce el concepto de que hay niveles energéticos o estados estacionarios dentro del átomo en los cuales un electrón posee un contenido energético definido e invariable. Finalmente, Bohr supone como tercer postulado que cada línea observada en el espectro de un elemento resulta del paso de un electrón de una órbita en la cual la energía es E_2 a otra menor E_1 y que esta diferencia va emitida como un cuanto de radiación de frecuencia de acuerdo con la ecuación

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \qquad \textbf{(13)}$$

Bohr aplicó estas ideas a un átomo que constaba de un núcleo y un electrón externo. Consideremos en general un núcleo de carga $+Ze$, A en la figura 14–6, alrededor del cual gira en órbita de radio r un electrón B de

carga e, masa m y velocidad tangencial v. La fuerza de atracción electrostática entre el núcleo y el electrón está dada por la ley de Coulomb según Ze^2/r^2. Esta fuerza atractiva lleva opuesta una centrífuga del electrón, mv^2/r,

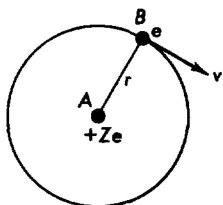


Figura 14–6. Modelo de Bohr del átomo de un electrón.

que tiende a hacer que escape de su órbita. Para una situación estable es necesario que estas fuerzas se igualen, es decir, que

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

a partir de la cual obtenemos

$$r = \frac{Ze^2}{mv^2} \tag{14}$$

Ahora el momento angular del electrón es mvr, y por el postulado de Bohr debe ser igual que

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

En consecuencia,

$$v = \frac{nh}{2\pi mr} \tag{15}$$

donde n es un número entero. Al sustituir la ecuación (15) en la (14) obtenemos para r

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2 mZe^2} \tag{16}$$

La energía total E del electrón en su órbita es la suma de las energías cinética y potencial. La cinética está dada por la relación $\frac{1}{2}mv^2$, mientras la potencial está dada por $-Ze^2/r$. De aquí que

$$E = \tfrac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

que, al introducir mv^2 desde la ecuación (14) resulta:

$$\begin{aligned} E &= \frac{Ze^2}{2\,r} - \frac{Ze^2}{r} \\ &= -\frac{Ze^2}{2\,r} \end{aligned} \tag{17}$$

Al sustituir el valor de r de la ecuación (16) en la (17), se deduce que E vale

$$E = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} \tag{18}$$

La ecuación (18) da la energía total de un solo electrón girando alrededor del núcleo atómico de número Z. Esta ecuación involucra constantes conocidas y el entero n que toma únicamente los valores 1, 2, 3, etc. Para un valor dado de n, que se denomina *número cuántico principal,* la energía del electrón será fija y constante del nivel particular o estado estacionario. Las energías de los diversos niveles, como son proporcionales a $1/n^2$, decrecerán según el cuadrado del número cuántico, de manera que el nivel para el cual $n = 2$ tendrá solamente 1/4 de la energía de otro para el cual $n = 1$, aquél con $n = 3$, tiene 1/9 de energía, etc. Con otras palabras, los niveles energéticos que ocupan los electrones no cambian continuamente sino que involucran cambios abruptos en los pasos de un nivel a otro.

De acuerdo con el tercer postulado de Bohr, se supone que las líneas se originan cuando un electrón salta de un nivel a otro, y por lo tanto el átomo emite un cuanto de energía cuya frecuencia está dada por la ecuación (13). Este punto se comprueba fácilmente. Supongamos que el electrón está originalmente en una órbita para la cual $n = n_2$ y que cambia a otra para la cual $n = n_1$. En su estado inicial el electrón tendrá, de conformidad con la ecuación (17), la energía

$$E_{n_2} = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 n_2^2}$$

mientras en el estado final

$$E_{n_1} = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 n_1^2}$$

La diferencia $\Delta E = E_{n2} - E_{n1}$ deberá emitirse entonces como un cuanto de energía $h\nu$. De aquí que la frecuencia ν de la línea emitida debe estar dada por

$$\begin{aligned} \nu &= -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3 n_2^2} + \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3 n_1^2} \\ &= \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \end{aligned} \tag{19}$$

y el número de onda $\bar{\nu} = \nu/c$ por

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \\ &= R_\infty Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \end{aligned} \tag{20}$$

donde

$$R_\infty = \frac{2\,\pi^2 m e^4}{h^3 c} \tag{21}$$

La ecuación (20) se ha obtenido con el supuesto de que el núcleo era suficientemente pesado como para considerarlo estacionario, es decir, que su masa era infinita. Cuando éste no es el caso, la ecuación (20) debe modificarse según

$$\bar{\nu} = \left(\frac{m'}{m + m'}\right) R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{22}$$

donde, como antes, m es la masa del electrón y m' la del núcleo de número atómico Z.

Aplicada al hidrógeno, para la cual $Z = 1$, la ecuación (22) deberá tomar la forma

$$\bar{\nu} = \left(\frac{m'}{m + m'}\right) R_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{23}$$

Esta ecuación es muy análoga a la (12) para las líneas espectrales del hidrógeno. Además, si la teoría es válida, entonces deberíamos encontrar

$$\begin{aligned} R_H &= \left(\frac{m'}{m + m'}\right) R_\infty \\ &= \left(\frac{m'}{m + m'}\right)\left(\frac{2\,\pi^2 m e^4}{h^3 c}\right) \end{aligned} \tag{24}$$

La sustitución de los valores de las constantes en la ecuación (24) da $R_H = 109{,}677.61\ \text{cm}^{-1}$ frente al valor observado de $109{,}677.58\ \text{cm}^{-1}$. Este acuerdo tan notable constituye una excelente confirmación del postulado de Bohr y su explicación del origen de los espectros de hidrógeno.

Una comparación posterior de las ecuaciones (14) y (23) proporciona el significado de las diversas series observadas en las líneas espectrales emitidas por el átomo de hidrógeno. En la serie de Lyman $n_1 = 1$, y de aquí que las líneas observadas resultan del paso de los electrones desde la segunda, tercera, cuarta, etc., órbitas a la primera. Análogamente, la serie Balmer, para la cual $n_1 = 2$, surge del paso de los electrones desde la tercera, cuarta, etc., órbitas hasta la segunda. De igual manera, las series de Paschen, Brackett y Pfund se originan de las transiciones electrónicas de órbitas superiores hasta la tercera, cuarta, quinta, etc., órbitas respectivamente. La figura 14–7 ilustra esquemáticamente el diagrama de niveles energéticos del átomo de hidrógeno. Cada línea horizontal de esta figura enseña el contenido de energía del nivel particular correspondiente al número cuántico

indicado, mientras que las verticales representan las transiciones de los diversos electrones de las cuales surgen las líneas espectrales observadas en cada serie.

De manera análoga la ecuación (23) ha sido usada para dar cuenta de otros espectros hidrogénicos, esto es, de aquellos núcleos que tienen a su alrededor un electrón girando.

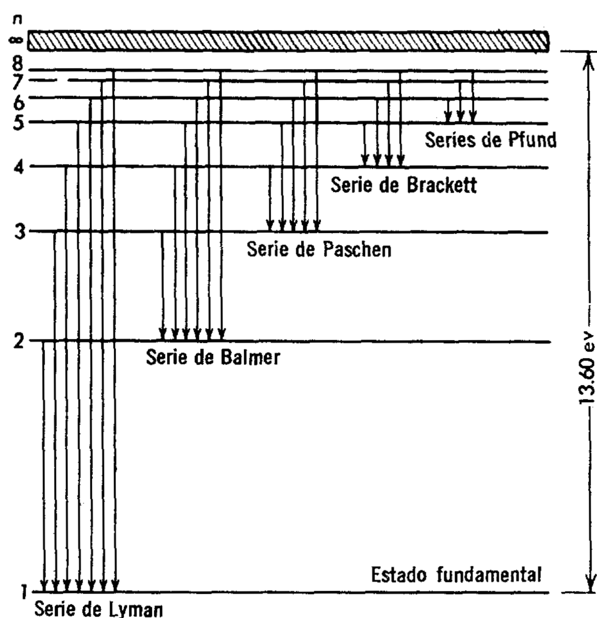


Figura 14–7. Origen de las series espectrales en el átomo de hidrógeno (esquema).

POTENCIALES DE IONIZACION

En la figura 14–7 el nivel mínimo de energía del electrón es aquél para el cual $n = 1$. Este nivel se denomina *estado base* del electrón. El nivel de energía más alto es aquél para el cual n = infinito, y este estado corresponde a la eliminación del electrón de la influencia del núcleo; esto es, la ionización del átomo. La energía I, requerida para producir la ionización desde el estado normal o base se denomina potencial de ionización, y usualmente se expresa en electrón voltios, eV.[1] En el caso del átomo de hidrógeno sólo está presente un potencial de ionización, es decir, $I = 13.60$ eV. Sin embargo, en los átomos que contienen diversos electrones externos existirá un potencial de ionización por cada electrón, y la magnitud de este potencial aumentará con cada electrón removido.

Los potenciales de ionización de algunos átomos se dan en el tabla 14–5.

[1] 1 eV = 1.60210×10^{-12} ergios por partícula = 23,061 cal mol^{-1}.

TABLA 14–5. Potenciales de ionización de los átomos

Elemento	Nº atómico	I (eV) 1	2	3	4	5
H	1	13.60				
He	2	24.58	54.40			
Li	3	5.39	75.62	122.42		
Be	4	9.32	18.21	153.85	217.66	
B	5	8.30	25.15	37.92	259.30	338.5
C	6	11.26	24.38	47.86	64.48	390.1
N	7	14.54	29.61	47.43	77.45	97.4
O	8	13.61	35.15	54.93	77.39	113.0
F	9	17.42	34.98	62.65	87.23	113.7
Ne	10	21.56	41.07	64.0	97.16	
Na	11	5.14	47.29	71.65	98.88	
Mg	12	7.64	15.03	80.12	109.29	

NUMEROS CUANTICOS

Al describir los espectros de los átomos se supone que cada línea emitida es una sola unidad. En realidad se encuentra por medio de una resolución elevada que están constituidas por dos o más líneas tan próximas que aparentemente constituyen una única. Este aspecto de múltiples líneas finas en lugar de una sola se designa como *multiplete* o *estructura fina* espectral.

Aunque la teoría de Bohr da cuenta de las diversas líneas del espectro de hidrógeno o de átomos de naturaleza análoga a la del hidrógeno, no explica la estructura fina. El aspecto de la misma sugiere que cualquier nivel de energía que corresponde a un valor dado del número cuántico principal n puede en efecto estar constituido de una serie de subniveles, cada uno de los cuales con su propio número cuántico, pero difiriendo sólo ligeramente en la energía total de cada subnivel. Con esta base una transición desde el nivel superior al inferior conduciría a un número de líneas muy juntas que depende de la subcapa donde se aloja el electrón dado.

Un estudio espectroscópico detallado demuestra que se requieren cuatro números cuánticos para caracterizar un electrón de un átomo. Estos son: (a) el número cuántico principal, n; (b) el azimutal, l; (c) el magnético, m, y (d) el número cuántico de spin, s.

El número cuántico principal n de un electrón cualquiera en un atomo determina el nivel energético principal al cual pertenece el electrón. Este número toma sólo valores enteros, 1, 2, 3, etc., dependiendo del nivel del electrón. Correspondiendo a cada valor de n existen n valores posibles del número cuántico azimutal l que determinan el momento angular del electrón, y que pueden considerarse como subcapas del nivel principal. Así,

cuando $n = 1$ existe un solo valor posible de l que es $l = 0$. Cuando $n = 2$, podemos tener $l = 0$ y $l = 1$, mientras que para $n = 4$ tenemos $l = 0$, 1, 2 y 3.

El número cuántico magnético m determina las posibles orientaciones cuantizadas espaciales del momento angular orbital, y pueden considerarse como la forma de desdoblamiento de cada subcapa en niveles más finos que difieren ligeramente entre sí en energía, pero que aún pertenecen a cada subcapa particular. Los valores que este número cuántico toma, están determinados por los valores de l, y oscilan desde $-l \rightarrow 0 \rightarrow +l$, es decir, un total de $(2l + 1)$ valores de m para cada uno de l. Por ejemplo, para $l = 0$ hay un solo valor de m, es decir, $m = 0$. Cuando $l = 1$ podemos encontrar $m = -1$, 0 y $+1$, un total de tres valores. Por otro lado, si $l = 3$, tenemos siete valores de m, que son $m = -3$, -2, -1, 0, $+1$, $+2$, $+3$.

Finalmente *el número cuántico de spin s* surge de una sugestión hecha por Uhlenbeck y Goudsmit en 1925, según la cual, un electrón en su movimiento en una órbita puede rotar alrededor de su propio eje. Tal spin contribuirá al momento angular del electrón y modificaría así las relaciones de energía. Suponiendo que este spin se haya cuantizado, existen solamente dos valores posibles para él que son $s = +\frac{1}{2}$ ó $s = -\frac{1}{2}$, dependiendo de si el electrón gira sobre sí mismo en una u otra dirección.

Los cuatro números cuánticos y los valores que puedan tomar se resumen así:

1. *Número cuántico principal, n.* Sólo puede tomar los valores enteros $n = 1, 2, 3$, etc.
2. *Número cuántico azimutal, l.* Para cada valor de n existen n valores de l, es decir, $l = 0, 1, 2, \cdots (n - 1)$.
3. *Número cuántico magnético, m.* Para cada valor de l existen $(2l + 1)$ de m. Este intervalo es desde $m = -l$ a $m = +l$ pasando por $m = 0$; es decir, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm l$.
4. *El número cuántico spin, s.* Existen sólo dos valores posibles de s, $s = \frac{1}{2}$ y $s = -\frac{1}{2}$ para cada valor de l.

Al especificar sus cuatro números, la "dirección" de un electrón particular en un átomo dado se define completamente; es decir, los cuatro números cuánticos sitúan cada electrón en el nivel de energía (n), la subcapa (l), la sub-subcapa (m), y la dirección de su spin (s).

Nada de cuanto se ha dicho impide que varios electrones de un átomo ocupen el mismo nivel de energía, y tengan por lo tanto sus números cuánticos idénticos. Sin embargo, el estudio de los espectros revela que esto no es posible, hecho que condujo a Pauli a enunciar en 1923 su *principio de exclusión.* De acuerdo con el mismo *nunca dos electrones de un átomo*

pueden tener cuatro números cuánticos iguales. Para que existan en el mismo átomo, pueden tener tres números iguales, pero el cuarto debe ser distinto. Veremos ahora que este principio es de un valor fundamental, y ayuda considerablemente en la deducción de la distribución de los electrones en los átomos de los diversos elementos.

CAPAS Y SUBCAPAS ELECTRONICAS

Antes de regresar a la cuestión de la distribución electrónica, es necesario desarrollar el concepto de *capas y subcapas.* Así como los niveles de energía de los electrones en los átomos pueden considerarse divididas en niveles y subniveles, de manera análoga los electrones pueden considerarse que existen en grupos y subgrupos, referidos respectivamente a capas y subcapas. Todos los electrones que poseen igual número cuántico principal n se dice que se encuentran presentes en la misma capa. También, todos los electrones de una capa dada que ocupan los subniveles con el mismo valor l se dice que se encuentran presentes en la misma subcapa. Así los electrones para los cuales $n = 1$ y $l = 0$ ocupan no sólo la misma capa, sino igual subcapa. Análogamente, todos los electrones para los cuales $n = 2$ y $l = 1$ están presentes en la segunda capa y en la subcapa $l = 1$.

Este concepto halla justificación en la explicación del origen de los espectros de rayos X. Los espectros de línea ordinarios se deben a los electrones presentes en la capa más externa, es decir, los *electrones ópticos.* Puesto que éstos se encuentran ligados al núcleo más débilmente en el átomo, se excitan con más facilidad que los electrones más profundos y por lo tanto dan más fácilmente los espectros de línea. Por otra parte, los espectros de rayos X son mucho más difíciles de excitar, ya que comprenden energías emitidas mucho mayores, y de aquí que los rayos X deben originarse de los electrones más próximos al núcleo que los electrones ópticos. Por todas estas razones, la teoría generalmente aceptada del origen de los espectros de rayos X es la siguiente. Al bombardear un átomo con electrones de gran velocidad, las colisiones tienen lugar con los electrones del átomo. Cuando la energía de las partículas es suficientemente elevada, arranca de su lugar a los electrones más profundos del átomo, que dejan espacios libres. Estas vacancias las reocupan los electrones situados en los niveles superiores originándose así la emisión de un espectro. Cuando este pasaje es de los niveles $n = 2$ o más altos al nivel $n = 1$, el resultado es la serie K de los espectros de rayos X. Cuando los saltos son desde el nivel $n = 3$, o mayores al $n = 2$, se produce la serie L. Análogamente, todas las transiciones al nivel $n = 3$ dan la serie M, los que van al $n = 4$ dan la serie N, etc., con tal que el átomo contenga electrones suficientes para proporcionar todas estas series. Si no sucede así, como acontece con los átomos ligeros sólo se produce la serie K, o bien la K y una parte de la serie L. Se verá que esta teoría del origen de los espectros de rayos X adscribe su

aspecto no a los saltos electrónicos de una subcapa a otra, sino al paso de un electrón de un nivel principal a otro, es decir, desde una capa a otra. El subnivel de una capa desde la cual viene un electrón determina sólo la estructura fina de la línea, no su posición. Esta última está determinada principalmente por el cambio en el número cuántico principal n.

Con la ayuda de esta teoría, los espectros de rayos X de los elementos se explican fácilmente, y constituyen, por esa razón, una confirmación del concepto de las capas electrónicas. Por asociación con las series de espectros que resultan de las vacancias en las diversas capas, es usual referirnos a la capa para la cual $n = 1$ como la K, aquélla para la cual $n = 2$ como la L, la de $n = 3$ como la M, etc.

LA TABLA PERIODICA Y LA ESTRUCTURA ATOMICA

Si las teorías de la estructura atómica son de algún valor, deben de ser capaces de explicar las diferencias de reactividad de diversos elementos y también por qué las propiedades físicas y químicas de los elementos se repiten de la manera que se encuentra en la tabla periódica. La periodicidad de los elementos descarta definitivamente a la masa como factor determinante de la reactividad química, y por lo tanto, los núcleos atómicos posiblemente no son los responsables de la conducta química. Debemos buscar nuestra explicación, por lo tanto, en la arquitectura configuracional de los electrones externos a fin de darnos cuenta por qué los elementos actúan como lo hacen.

Al pasar de un elemento a otro en la tabla periódica, el número atómico incrementa una unidad y así lo hace también la carga nuclear. Para conservar la electroneutralidad de los átomos, este incremento progresivo de la carga nuclear debe ir acompañada por un incremento simultáneo en el número de electrones orbitales. En consecuencia, al pasar desde el hidrógeno con $Z = 1$ al laurencio con $Z = 103$, el número de electrones alrededor del núcleo debe incrementarse progresivamente en uno desde un electrón sólo en el caso del hidrógeno hasta el valor 103 para el laurencio. En cuanto estos electrones ocupan la estructura externa del átomo, deben disponerse en capas y subcapas, cada una de las cuales contiene un número de electrones compatible con el total de los que existen y con el número máximo que puede entrar en cada una. Esta proporción acerca de la disposición electrónica es bien clara pero los problemas que subsisten son los siguientes: (a) ¿Cuántos electrones se colocan en cada capa y subcapa? (b) ¿A dónde va cada electrón sucesivo?

La primera sugestión satisfactoria acerca del número de electrones situados en las diversas capas y su posible disposición fue propuesta por Bury y Bohr de manera independiente en el año 1921. Ambos proponían que el número máximo de electrones en cada capa debe estar dada por $2\,n^2$, donde

n es el número cuántico principal. éste debe proporcionar el número máximo de electrones en las distintas capas 2, 8, 18, 32 y 50. Además, Bury y Bohr sugirieron *que no pueden existir presentes más de ocho electrones en la capa más externa de un átomo antes de comenzar con la siguiente.* Con otras palabras, en las capas donde pueden estar más de ocho electrones, sólo la ocupan ocho comenzando a continuación la siguiente, y la capa incompleta queda para llenarse más tarde.

Que esta hipótesis de Bury-Bohr es válida, se demuestra con ayuda del principio de exclusión de Pauli y de las reglas dadas para los valores posibles de los númèros cuánticos. Para la capa K, $n = 1$, y de aquí que los valores que se pueden asignar a l, m y s son $l = 0$, $m = 0$, $s = +\frac{1}{2}$ ó $s = -\frac{1}{2}$. Como no hay dos electrones que posean los mismos cuatro números cuánticos, existen las siguientes posibilidades para ellos en la capa K:

$$n = 1 \quad l = 0 \quad m = 0 \quad s = +\frac{1}{2}$$
$$n = 1 \quad l = 0 \quad m = 0 \quad s = -\frac{1}{2}$$

Esto significa que la capa K tiene sólo una subcapa, $l = 0$, en la cual se pueden acomodar únicamente dos electrones. Por otro lado, cuando $n = 2$, tendremos $l = 0$ y $l = 1$, $m = 0$, $m = -1$, y $m = +1$, y $s = \frac{1}{2}$ ó $s = -\frac{1}{2}$. Estas posibilidades conducen a las combinaciones siguientes:

$$n = 2 \quad l = 0 \quad m = 0 \quad s = +\frac{1}{2}$$
$$n = 2 \quad l = 0 \quad m = 0 \quad s = -\frac{1}{2}$$
$$n = 2 \quad l = 1 \quad m = 0 \quad s = +\frac{1}{2}$$
$$n = 2 \quad l = 1 \quad m = 0 \quad s = -\frac{1}{2}$$
$$n = 2 \quad l = 1 \quad m = -1 \quad s = +\frac{1}{2}$$
$$n = 2 \quad l = 1 \quad m = -1 \quad s = -\frac{1}{2}$$
$$n = 2 \quad l = 1 \quad m = 1 \quad s = +\frac{1}{2}$$
$$n = 2 \quad l = 1 \quad m = 1 \quad s = -\frac{1}{2}$$

Sobre esta base la capa L debe estar constituida de ocho electrones, con dos de ellos en la subcapa $l = 0$, y seis en la subcapa $l = 1$. De manera igual, se demuestra que la capa M contiene 18 electrones, con dos de ellos

en $l = 0$, 6 en la subcapa $l = 1$, y 10 en la $l = 2$; la capa N posee 32 electrones distribuidos en subcapas de 2, 6, 10 y 14; mientras que la capa O tiene un máximo de 50 electrones. Estos son los números máximos predichos por Bohr y Bury.

COLOCACION DE LOS ELECTRONES EN LOS ATOMOS

La disposición de los electrones en los átomos ha sido deducida por el uso combinado del principio de exclusión de Pauli, los postulados de Bohr-Bury, y el estudio espectroscópico. A fin de apreciar el significado de los resultados, debe hacerse una referencia a la clasificación periódica de los elementos mostrados en la tabla 14–6. Aquí los elementos se ordenan de acuerdo con su semejanza química en *grupos* verticales y horizontalmente en *períodos* repetitivos. El primer período consta únicamente de dos elementos, hidrógeno y helio. El segundo y tercero contienen ocho elementos cada uno y cada período finaliza con su constitución de gas raro, es decir, neón y argón. Por otra parte, antes del gas raro siguiente, kriptón, que se alcanza en el período cuarto, existen dieciocho elementos.

De ellos los ocho elementos que son potasio, calcio, galio, germanio, arsénico, selenio, bromo y kriptón, se comportan de una manera casi normal y presentan bastante similitud con los miembros precedentes de su propio grupo. En cambio en los diez elementos que principian con el escandio y finalizan con el cinc, su comportamiento es algo más diferente del común, y por esa razón se les conoce generalmente como *elementos de transición.* En el quinto período la situación es idéntica al cuarto, y consta de dieciocho elementos, ocho de los cuales son más o menos "normales", mientras que otros diez que comienzan con el itrio y finalizan con el cadmio, son elementos de transición. Sin embargo, al comenzar el período sexto, encontramos a treinta y dos elementos que para estudiarlos se clasifican en tres grupos: (a) 8 casi "normales", que son el cesio, bario, talio, plomo, bismuto, polonio, estatinio y radón; (b) 10 elementos de transición que van del lantanio al mercurio; y (c) las tierras raras comprendidas entre $Z = 58$ y $Z = 71$. Estos últimos elementos presentan gran analogía en sus propiedades químicas y, por esa razón, no queda más remedio que acomodarles en la tabla en un mismo grupo, en el espacio comprendido entre el bario y el hafnio. Finalmente, el período séptimo contiene al francio, radio y a los elementos de la serie actínida, entre los cuales se incluyen a todos los elementos transuránicos descubiertos hasta ahora.

La explicación del comportamiento antes descrito yace en la disposición de los electrones mostrada en la tabla 14–7. En ella la práctica común consiste en designar las capas principales por las letras K, L, M, etc., que corresponden a $n = 1, 2, 3$, y así sucesivamente, y a las subcapas por los símbolos $1s$, $2p$, $3d$, $4f$, etc. En este último caso los índices numéricos repre-

TABLA 14–6. Tabla periódica de los elementos

	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	Gases raros
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57–71 *	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89–103 **															

*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	Tierras raras
**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Mv	102 No	103 Lw	Serie actínida

TABLA 14–7. Disposición de los electrones en los diversos elementos

Capa		K	L		M			N				O				P				Q	
Subcapa		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	7p
Nº At.	Elem.																				
1	H	1																			
2	He	2																			
3	Li	2	1																		
4	Be	2	2																		
5	B	2	2	1																	
6	C	2	2	2																	
7	N	2	2	3																	
8	O	2	2	4																	
9	F	2	2	5																	
10	Ne	2	2	6																	
11	Na	2	2	6	1																
12	Mg	2	2	6	2																
13	Al	2	2	6	2	1															
14	Si	2	2	6	2	2															
15	P	2	2	6	2	3															
16	S	2	2	6	2	4															
17	Cl	2	2	6	2	5															
18	Ar	2	2	6	2	6															
19	K	2	2	6	2	6		1													
20	Ca	2	2	6	2	6		2													
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2													
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2													
23	V	2	2	6	2	6	3	2													
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1													
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2													
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2													
27	Co	2	2	6	2	6	7	2													
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2													
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1													
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2													
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1												
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2												
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3												
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4												
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5												
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6												

TABLA 14–7 *(Continuación)*

Capa		*K*	*L*		*M*			*N*				*O*				*P*				*Q*	
Subcapa		1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*	6*f*	7*s*	7*p*
N° At.	Elem.																				
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1									
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2									
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2									
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2									
41	Cb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1									
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1									
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1									
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1									
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1									
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10											
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1									
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2									
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1								
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2								
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3								
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4								
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5								
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6								
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1					
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2					
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2					
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2					
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2					
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2					
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2					
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2					
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2					
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2					
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1		2					
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1		2					
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1		2					
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1		2					
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2					
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2					
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2					
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2					
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2					
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2					
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2					
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2					

Tabla 14–7 *(Continuación)*

Capa		*K*	*L*		*M*			*N*				*O*				*P*				*Q*	
Subcapa		1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*	6*f*	7*s*	7*p*
Nº At.	Elem.																				
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9							
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1					
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1					
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2					
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1				
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2				
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3				
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4				
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5				
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6				
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1	
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2	
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2	
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2	
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1		2	
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		2	
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6			2	
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6			2	
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6			2	
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		2	
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1		2	
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1		2	
99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1		2	
100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1		2	
101	Mv	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	1		2	
102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	1		2	
103	Lw	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1		2	

sentan el número de la capa principal, mientras que las letras *s*, *p*, *d* y *f* sirven para designar el número cuántico $l = 0$, 1, 2 y 3, respectivamente.

Comenzando con el hidrógeno, vemos que existe un solo electrón presente en la capa *K*. En el helio un segundo electrón se adiciona a ésta, y como sólo dos electrones pueden estar presentes en un nivel energético cualquiera cuando $n = 1$, esta capa queda completamente ocupada y cerrada en este elemento. En el siguiente, litio, debe comenzarse por esa razón una capa nueva, que es el nivel *L*, y los electrones en los elementos siguientes continúan ocupando esta capa hasta que queda totalmente llena en el elemento neón. A partir del sodio que posee un solo electrón en la

capa *M*, lo único que podemos hacer es continuar el proceso de llenado en la secuencia normal hasta que las dos subcapas del nivel *M* se ocupen llegando así al elemento argón.

Cuando llegamos al potasio, el electrón en lugar de llenar el nivel $3d$ comienza una nueva capa. Este comportamiento está de acuerdo con la teoría de Bohr-Bury, según la cual en una capa externa no pueden haber más de 8 electrones. El calcio sigue al potasio, pero el escandio, en vez de continuar el proceso, principia a llenar la subcapa $3d$. Esta entrada de electrones en una capa más interna continúa con el galio hasta que dicha subcapa se llena totalmente. Una vez que ha sucedido esto, la tendencia iniciada con el potasio continúa, y los electrones entran de nuevo en la capa externa sucesivamente hasta 8.

En la conducta electrónica descrita reside la diferencia entre los elementos normales y de transición. Mientras que los electrones de los elementos normales se añaden sucesivamente a la capa electrónica más externa, en los de transición dicha capa permanece esencialmente estacionaria, y los electrones sucesivos pasan a ocupar la capa inmediatamente debajo.

A causa de este proceso de llenado se amplía el período. Como la distribución de los electrones en la capa externa es la responsable principal de las propiedades químicas de los elementos, podemos anticipar que los "normales" actuarán en forma distinta de los de transición y en efecto así sucede.

La situación en el período cuarto que comienza con el rubidio y termina con el xenón es esencialmente igual que en el tercer período. El rubidio, como el potasio, inicia una capa nueva siguiéndole el estroncio. Pero principiando con el itrio y continuando con el cadmio los electrones que siguen entran al nivel $4d$ hasta que éste está lleno, entonces el apilamiento de la subcapa $5p$ continúa hasta el xenón. De nuevo aquí surgen los elementos de transición con la entrada de electrones a la capa más inmediatamente inferior.

El período sexto comienza igual que los dos anteriores, con el cesio y el bario entrando la subcapa $6s$ y el lantanio la $5d$. Sin embargo, en el cesio los electrones en lugar de seguir al lantano comienza a llenar el subnivel $4f$ vacante. Iniciado éste, el llenado de la segunda capa desde la superficie persiste hasta que se acaba con el lutecio.

El hafnio continúa entonces el proceso comenzado por el lantano y, cuando éste finaliza con el mercurio, el talio y los elementos siguientes proceden a edificar la capa *P*. La tabla 14–6 mostrará que los elementos que llenan la laguna en la capa *N* son exactamente aquéllos para los cuales no podía encontrarse lugar en la clasificación periódica, esto es, las tierras raras. Como en estos elementos la configuración electrónica externa permanece esencialmente sin alteración desde un elemento a otro, exhibirán gran analogía en su conducta química y actúan como si fueran un solo elemento en la secuencia periódica.

Finalmente, en el período séptimo se comienza una nueva capa en la cual entran electrones para el francio y radio. Con el actinio principia un grupo nuevo de elementos, la serie actínida, donde los electrones comienzan primero a llenar el nivel 6*d*, y después entran a la capa abierta 5*f*.

La similitud de las propiedades químicas dentro de los grupos se deduce también de la tabla. La inspección de las configuraciones electrónicas más externas del hidrógeno, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio, enseñan que son iguales, y constan de un solo electrón en una capa nueva. Las configuraciones electrónicas de los elementos del grupo IIA comprenden dos electrones, tres en el grupo IIIA, etc. En el caso de los gases raros es preciso iniciar una nueva capa para cada elemento siguiente. Este hecho indica que su configuración es muy estable y explica su poca capacidad de combinación con otros elementos.

Al hablar de la configuración electrónica del átomo, es usual dar la información en la forma $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^1$. Aquí los dígitos 1, 2, 3, 4, etc., se refieren al número cuántico principal y representan, respectivamente, las capas *K, L, M, N*, etc. Las letras *s, p, d*, etc., se refieren a las subcapas mientras que los índices superiores señalan el número de electrones presente en cada una de las últimas. Así la combinación dada arriba señala la presencia de dos electrones *s* en la capa *K*; dos *s* y seis *p* en la capa *L*; dos *s*, seis *p* y diez *d* en la capa *M*, y un electrón *s* en la capa *N*. El elemento que corresponde a esta disposición es el cobre.

TERMINOS ESPECTRALES

Los niveles de energía de un átomo que posee un solo electrón orbital se describen en función de cuatro números cuánticos *n, l, m* y *s*. Cuando hay presente más de un electrón, es necesario emplear un esquema distinto para designar los niveles energéticos. El más común es el de Russell-Saunders, que se representa así

$$n^{(2S'+1)}L_J$$

y cuya terminología explicaremos a continuación.

El símbolo *n* se refiere al nivel principal de energía del átomo, para el estado base $n = 1$; para el siguiente es 2, etc. Los números cuánticos azimutales de los diversos electrones en el átomo, l_i pueden combinarse vectorialmente para dar una suma $L = \Sigma l_i$. *L* tiene sólo valores enteros tales como 0, 1, 2, 3, etc., y éstos se designan respectivamente por las letras *S, P, D, F*, etc. Al hacer estas sumas, las capas cerradas no se toman en cuenta, puesto que no contribuyen a *L*. De aquí que únicamente los electrones externos necesitan considerarse.

Los spines s_i de los diversos electrones de un átomo se combinan en una suma algebraica $S' = \Sigma s_i$ para dar un número cuántico de spin resultante S'

que puede tener los valores de 0, 1/2, 1, 3/2, etc. Estos spines combinados pueden acoplarse vectorialmente con L para dar momentos angulares resultantes cuyos valores son $\sqrt{J(J+1)}\,(h/2\pi)$, donde J es igual a $J = L + S'$, $L + S' - 1$, $L + S' - 2$, $\cdots$ $L - S'$, esto es, un total de $(2S' + 1)$ valores de J para cada uno de L.

Si S' es mayor que L, sólo los valores positivos de $L - S'$ o cero son significativos.

En base a las combinaciones anteriores de los números cuánticos del electrón, un nivel energético atómico o un término espectral puede tener las designaciones siguientes: $1^2S_{1/2}$, 2^3P_0, ó $4^2F_{7/2}$. La primera de ésta significa que n es igual a 1, L es igual a 0, J es igual a 1/2, y $2S' + 1 = 2$. De aquí $S' = 1/2$. El segundo, a su vez nos da $n = 2$, $L = 1$, $J = 0$, y $S' = 1$. Finalmente $4^2F_{7/2}$ representa $n = 4$, $L = 3$, $J = 7/2$ y $S' = 1/2$. La suma $(2S' + 1)$ se denomina *multiplicidad* del estado de energía. Estos términos se leen en secuencia "uno doblete S un medio", "dos triplete P cero" y "cuatro doblete F siete medios".

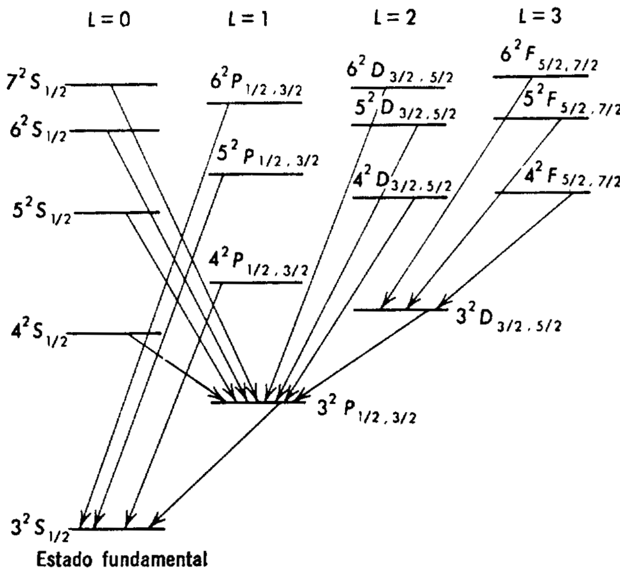


Figura 14–8. Diagrama esquemático del nivel de energía para un átomo de sodio neutro cuya estructura fina se omite. Los estados con dos valores J consisten de dos niveles muy próximos.

No todas las transiciones entre los niveles energéticos del átomo son posibles. Las reglas de selección limitan las transiciones permitidas a los cambios en L de $\Delta L = \pm 1$, y el cambio de J es en $\Delta J = 0$ y ± 1. La posición relativa de los diferentes niveles energéticos, y la operación de las reglas de selección, debe juzgarse del diagrama para el sodio presente en la figura 14–8.

MECANICA CUANTICA

Hasta el año 1925 todos los intentos de tratar con los problemas de estructura atómica y molecular se basaban en la mecánica clásica, en la cual las unidades estructurales del átomo se consideraban como partículas con determinados momentos y posiciones sobre las cuales fueron impuestas las condiciones cuantizadas como las postuló Bohr. En 1925-1926, Werner Heisenberg y Erwin Schrödinger, independientemente uno de otro, propusieron una nueva *mecánica cuántica u ondulatoria* que tiene en cuenta la dualidad de la materia en ondas y partículas y que trata con los problemas en escala atómica y molecular de una forma totalmente distinta. Aunque formalmente distinta, la mecánica de matrices de Heisenberg es equivalente a la mecánica de ondas de Schrödinger. Como este último enfoque se presta en sí mismo a una interpretación física más sencilla que la del primero, utilizaremos su tratamiento en lo que sigue.

La ecuación de Schrödinger es la base para manipular todos los problemas de la mecánica ondulatoria. Esta ecuación no puede derivarse de postulados básicos sino que se llega a ella como se describirá más tarde, y la suposición que se hace es que esta ecuación es válida para el estudio de todos los tipos de problemas que involucran una conducta atómica y molecular.

Consideremos un sistema, tal como un resorte, que vibra con una frecuencia ν y produce una onda que viaja en la dirección x con una velocidad u_x y amplitud (altura de la onda) α. Para un sistema como éste, la mecánica clásica nos dice

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial x^2} = \frac{1}{u_x^2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} \tag{25}$$

donde t es el tiempo necesario para que la onda alcance una posición x. La solución de esta ecuación es en la forma siguiente

$$\alpha = f_1(x) f_2(t) \tag{26}$$

donde $f_1(x)$ es una función sólo de x, y $f_2(t)$ puede escribirse así

$$f_2(t) = A \operatorname{sen} 2\pi\nu t \tag{27}$$

A es la máxima amplitud de la onda. En consecuencia la ecuación (26) se transforma en

$$\alpha = f_1(x)\, A \operatorname{sen} 2\pi\nu t \tag{28}$$

Si diferenciamos la ecuación (26) respecto a x manteniendo constante t,

obtendremos

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial x^2} = f_2(t)\,\frac{\partial^2 f_1(x)}{\partial x^2} \tag{29}$$

De manera análoga la diferenciación de la ecuación (28) con respecto a t a x constante nos da

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \alpha}{\partial x^2} &= -4\,\pi^2\nu^2 f_1(x)\,(A \operatorname{sen} 2\,\pi\nu t)\\ &= -4\,\pi^2\nu^2 f_1(x) f_2(t)\end{aligned} \tag{30}$$

Y de aquí, por sustitución de las ecuaciones (29) y (30) en la (25), resulta

$$\frac{\partial^2 f_1(x)}{\partial x^2} = -\,\frac{4\,\pi^2\nu^2}{u_x^2}\,f_1(x) \tag{31}$$

Pero la longitud de onda $\lambda = u_x/\nu$. Haciendo esta sustitución, la ecuación (31) nos da

$$\frac{\partial^2 f_1(x)}{\partial x^2} = -\,\frac{4\,\pi^2}{\lambda^2}\,f_1(x) \tag{32}$$

La ecuación (32) se aplica a una onda móvil en la dirección x únicamente. Si consideramos una onda móvil en tres dimensiones $f_1(x)$ debe reemplazarse por ψ, donde $\psi = \psi(x, y, z)$, y nuestra ecuación se transforma en

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\,\frac{4\,\pi^2}{\lambda^2}\,\psi \tag{33}$$

ó

$$\nabla^2 \psi = -\,\frac{4\,\pi^2}{\lambda^2}\,\psi \tag{34}$$

donde el símbolo ∇^2 representa

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{35}$$

De acuerdo con la hipótesis de Broglie una onda de longitud λ puede considerarse asociada a una partícula de masa m que se mueve con una velocidad v de acuerdo con la ecuación (5) del capítulo 2, es decir, $\lambda = h/mv$. Al sustituir este valor en la ecuación (34), obtenemos

$$\nabla^2 \psi = -\,\frac{4\,\pi^2 m^2 v^2}{h^2}\,\psi \tag{36}$$

Finalmente, la energía total de la partícula E es la suma de su energía potencial, U, y la cinética $E_k = \frac{1}{2}\,mv^2$. En consecuencia,

$$E_k = (E - U) = \tfrac{1}{2}\,mv^2$$

y

$$mv^2 = 2(E - U)$$

La sustitución de la última expresión en la ecuación (36) da

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\psi = 0 \qquad \textbf{(37)}$$

Conocida como la *ecuación de ondas* de Schrödinger, y es el postulado básico del comportamiento mecánico cuántico de la materia.

NATURALEZA Y SIGNIFICADO DE ψ

La ecuación (37) implica en esencia que un cuerpo móvil de masa m, velocidad v, energía potencial U y total E, lleva asociada una onda con una amplitud dada por la función ψ. Para una situación física ψ debe ser finita, de un solo valor y continua. Los valores particulares de ψ que dan soluciones satisfactorias de la ecuación (37) se denominan *eigenfunciones* o *funciones de onda características,* mientras que los valores de la energía que corresponden a las eigenfuciones se llaman *eigenvalores* del sistema.

El significado físico de ψ es nebuloso. Sin embargo, ψ^2 ó $\psi\psi^*$, donde ψ^* es la compleja conjugada de ψ, puede interpretarse, como la probabilidad de encontrar una partícula dentro de un cierto dominio del espacio. Para un problema unidimensional, este dominio es el intervalo comprendido entre x y $x + dx$; para un problema bidimensional, es un elemento de área, y para un problema tridimensional, un elemento de volumen.

En general, no es difícil establecer la ecuación diferencial de ondas de una situación particular. Sin embargo, la solución de la ecuación puede ser muy complicada, y laboriosa necesitándose de aproximaciones y supuestos para obtener de alguna manera una respuesta. Procederemos ahora a ilustrar el uso de la ecuación de Schrödinger y la naturaleza de las soluciones que nos da en algunos problemas simples.

LA PARTICULA LIBRE

Consideremos una partícula de masa m que se mueve con una velocidad v bajo la condición de que $U = 0$. Entonces la ecuación (37) se convierte en

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}E\psi = 0$$

o al dividir por ψ

$$\frac{1}{\psi}\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}E = 0 \qquad \textbf{(38)}$$

En el sistema de coordenadas cartesianas la energía total de la partícula puede considerarse constituida de los componentes E_x, E_y y E_z a lo largo de

los tres ejes tales que

$$E = E_x + E_y + E_z$$

Además, podemos tomar

$$\psi = \psi_x \psi_y \psi_z \tag{40}$$

donde ψ_x es una función de x solamente, ψ_y una función sólo de y, y ψ_z una función de z únicamente. Al reemplazar las ecuaciones (39) y (40) en la (38), de acuerdo con la expresión de ∇^2 dada por la (35), obtendremos

$$\left(\frac{1}{\psi_x}\frac{\partial^2\psi_x}{\partial x^2} + \frac{8\,\pi^2 m E_x}{h^2}\right) + \left(\frac{1}{\psi_y}\frac{\partial^2\psi_y}{\partial y^2} + \frac{8\,\pi^2 m E_y}{h^2}\right) + \left(\frac{1}{\psi_z}\frac{\partial^2\psi_z}{\partial z^2} + \frac{8\,\pi^2 m E_z}{h^2}\right) = 0 \tag{41}$$

donde cada término en el paréntesis es una función de una sola variable. Como cada variable varía independientemente, cada uno de estos términos debe ser igual a 0, y así obtendremos tres ecuaciones diferenciales con variables separadas a resolver.

Las soluciones de estas ecuaciones son

$$\psi_x = A_x \operatorname{sen}\left(\frac{2\,\pi x}{h}\sqrt{2\,mE_x}\right) \tag{42a}$$

$$\psi_y = A_y \operatorname{sen}\left(\frac{2\,\pi y}{h}\sqrt{2\,mE_y}\right) \tag{42b}$$

$$\psi_z = A_z \operatorname{sen}\left(\frac{2\,\pi z}{h}\sqrt{2\,mE_z}\right) \tag{42c}$$

donde A_x, A_y y A_z son constantes. Más aún, para satisfacer las condiciones de frontera de ψ, tenemos también

$$E_x = \tfrac{1}{2}\,mv_x^2 \tag{43a}$$

$$E_y = \tfrac{1}{2}\,mv_y^2 \tag{43b}$$

$$E_z = \tfrac{1}{2}\,mv_z^2 \tag{43c}$$

donde v_x, v_y y v_z son los componentes de la velocidad v a lo largo de los tres ejes coordenados. De la ecuación (40) vemos que la eigenfunción de ψ es el producto de las ecuaciones (42a) a (42c), mientras que la (39) conduce a

$$\begin{aligned} E &= \tfrac{1}{2}\,m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \\ &= \tfrac{1}{2}\,mv^2 \end{aligned} \tag{44}$$

Este resultado podía anticiparse pues, cuando $U = 0$, la energía total del sistema es únicamente cinética $E_k = \tfrac{1}{2}\,mv^2$.

LA PARTICULA EN UNA CAJA

Consideremos ahora la misma partícula de la sección precedente cuando se le obliga a desplazarse en una caja rectangular de dimensiones a, b y c. Dentro de la caja, es decir, entre $x = 0$ y a, $y = 0$ y b, y $z = 0$ y c la energía potencial es cero. Pero en los límites se incrementa súbitamente hasta infinito y permanece así en tanto se encuentre fuera de la caja.

Si representamos por U a la suma de sus componentes a lo largo de los tres ejes coordenados, es decir,

$$U = U_x + U_y + U_z \tag{45}$$

entonces, procediendo igual que antes, es posible separar la ecuación de Schrödinger en tres diferenciales de la forma

$$\frac{1}{\psi_x}\frac{\partial^2\psi_x}{\partial x^2} + \frac{8\,\pi^2 m}{h^2}(E_x - U_x) = 0 \tag{46}$$

para cada una de las variables. La solución de (46) da entre $x = 0$ y $x = a$ las eigenfunciones

$$\psi_x = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \tag{47}$$

y los eigenvalores de la energía

$$E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8\,ma^2} \tag{48}$$

donde n_x es un número cuántico que toma los valores $n_x = 1, 2, 3$, etc. Análogamente, las restantes ecuaciones diferenciales nos dan

$$\psi_y = \sqrt{\frac{2}{b}}\,\text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \tag{49}$$

$$\psi_z = \sqrt{\frac{2}{c}}\,\text{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \tag{50}$$

y

$$E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8\,mb^2} \tag{51}$$

$$E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8\,mc^2} \tag{52}$$

donde n_y y n_z son de nuevo números cuánticos iguales a 1, 2, 3, etc. A partir de las ecuaciones (47), (49) y (50) se deduce para ψ

$$\begin{aligned}\psi &= \psi_x\psi_y\psi_z \\ &= \sqrt{\frac{8}{abc}}\,\text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right)\text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right)\text{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)\end{aligned} \tag{53}$$

y la energía total de las ecuaciones (48), (51) y (52)

$$\begin{aligned} E &= E_x + E_y + E_z \\ &= \frac{h^2}{8\,m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \end{aligned} \tag{54}$$

Resulta de interés observar, que mientras las energías de la partícula libre varían continuamente, las de una partícula en una caja están cuantizadas. Sin embargo, las diferencias de energía entre los diversos niveles son pequeñas debido a la presencia de h^2 en los numeradores de las ecuaciones de energía.

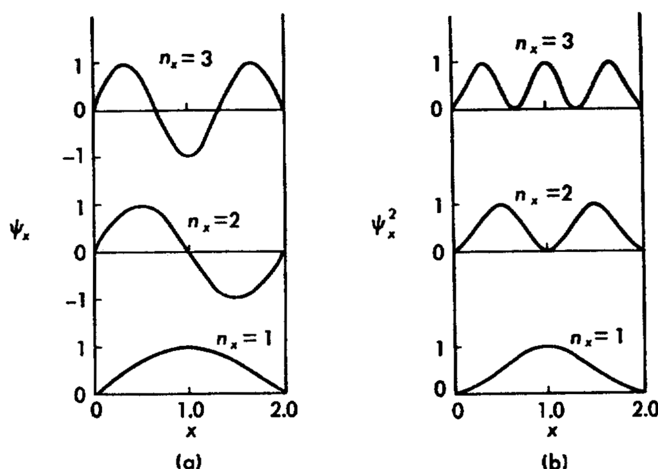


Figura 14–9. Gráficas de ψ_x y $\psi_x{}^2$ contra x para $a = 2$.

La figura 14–9 muestra las gráficas de ψ_x y ψ_x^2, contra x para diversos valores de n_x y $a = 2$. De la figura 14–9(a) se observa que el número de semiondas dado por ψ_x es idéntico al valor de n_x.

Análogamente, la figura 14–9(b) muestra que n_x es también el número de máximos que puede presentar ψ_x^2.

MECANICA CUANTICA DEL ATOMO DE HIDROGENO

Consideremos un átomo constituido de un núcleo de masa m' y carga Ze alrededor del cual gira un electrón de masa m. En mecánica tal combinación puede considerarse como una partícula de *masa reducida* μ dada por

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m'} \tag{55}$$

que gira alrededor del centro de masa a una distancia r del origen. La ener-

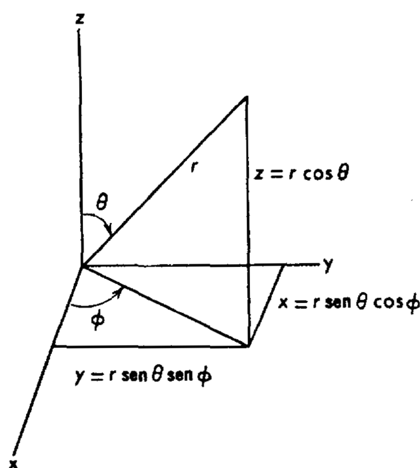


Figura 14–10. Coordenadas polares esféricas.

gía potencial de tal partícula es $U = -Ze^2/r$. Al colocar estos valores de μ y U en la ecuación de Schrödinger obtenemos

$$\nabla^2\psi + \frac{8\,\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0 \qquad (56)$$

Esta última ecuación se manipula mejor en coordenadas polares esféricas, cuya relación con las cartesianas se presenta en la figura 14–10, con lo cual la ecuación (56) se transforma en

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\,\text{sen}^2\,\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{r^2\,\text{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\text{sen}\,\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{8\,\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0 \qquad (57)$$

Si escribimos ahora

$$\psi = R\cdot\Theta\cdot\Phi \qquad (58)$$

donde R es una función de r sólo, Θ es una función de θ únicamente lo mismo que Φ lo es de φ, entonces la ecuación (57) se separa en las tres ecuaciones diferenciales[2]

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} + m^2\Phi = 0 \qquad (59)$$

$$\frac{1}{\text{sen}\,\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\text{sen}\,\Theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) - \frac{m^2}{\text{sen}^2\,\theta}\Theta + \beta\Theta = 0 \qquad (60)$$

y

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) - \frac{\beta}{r^2}R + \frac{8\,\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)R = 0 \qquad (61)$$

[2] Para detalles véase Pauling y Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1935.

donde m y β son constantes. Estas ecuaciones deben resolverse ahora consecutivamente para obtener los valores permitidos de Φ, Θ y R, y también el de la energía E. Las condiciones de contorno de la ecuación (59) son tales que se obtienen valores satisfactorios de Φ solamente cuando $m = 0, \pm 1, \pm 2$, etc. Cuando estos valores de m se colocan en (60) y se resuelve la ecuación en función de Θ, los valores permisibles de esta última se obtienen sólo para $\beta = l(l+1)$, donde $l = |m|, |m|+1, |m|+2$, etc., donde $|m|$ son los valores absolutos de m. Finalmente con estos valores de β la ecuación (61) da soluciones satisfactorias sólo para valores del número cuántico total $n = 1$, 2, 3, etc. Cuando los diversos números cuánticos se combinan, se halla que las soluciones aceptables de la ecuación (57) exigen que

$$n = 1, 2, 3, \cdots$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \cdots (n-1)$$

y

$$m = -l \rightarrow 0 \rightarrow +l$$

para cada valor de l. Estos son exactamente los valores anteriores postulados para los números cuánticos principal, azimutal y magnético respectivamente de un electrón. Sin embargo, mientras que estos números eran introducidos antes como una base postulada, ahora ellos se deducen como exigencias de la solución a la ecuación de Schrödinger para un átomo del tipo de hidrógeno.

La solución de la ecuación (57) no da números cuánticos de spin. Para obtenerlos es preciso introducir la ecuación de efectos relativísticos. Estos dan entonces $s = +\frac{1}{2}$ ó $s = -\frac{1}{2}$ obtenidos por Uhlenbeck y Goudsmit.

Las referencias a la discusión anterior muestran que los valores de la porción Φ de la función total de onda ψ dependen sólo del número cuántico magnético m. Por otra parte, Θ depende únicamente de l y m, y R de n y l. En consecuencia, el valor de ψ dado por la ecuación (58), debe determinarse por los valores de los tres números cuánticos.

Finalmente la ecuación (57) da también la energía total E del electrón en el átomo. Así se obtiene la expresión

$$E = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{n^2 h^2} \tag{62}$$

Si hacemos que m' sea infinito en la ecuación (55), entonces $\mu = m$ y la (62) es idéntica a la ecuación (18) de E obtenida por Bohr para un átomo del tipo de hidrógeno.

FUNCIONES DE ONDA DEL HIDROGENO

La función de onda de un electrón en un átomo se llama *orbital atómico*. Para que cualquier electrón orbital quede determinado es preciso conocer los valores de los tres números cuánticos n, l y m. Además para cualquier

átomo del tipo de hidrógeno la función de onda total es el producto de las contribuciones radiales a ψ, esto es R, y las dos porciones angulares Θ y Φ. Las expresiones para R y $\Theta\Phi$ deducidas de la solución de la ecuación (57) para los valores de $n = 1$ hasta 3 se resumen en la tabla 14–8 donde $q = Zr/a_0$, y

$$a_0 = \frac{h^2}{4\,\pi^2\mu e^2} = 0.529\ \text{Å}$$

Esta última, como se ve a partir de la ecuación (16), es la primera órbita

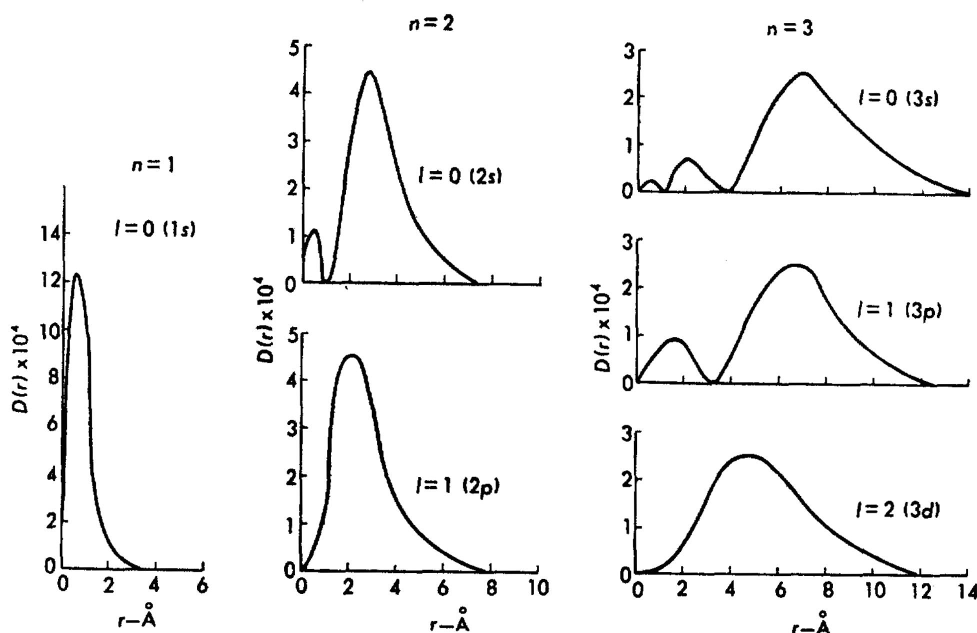


Figura 14–11. Funciones de distribución radial para el átomo de hidrógeno.

de Bohr del átomo de hidrógeno. Los orbitales para el átomo de hidrógeno se deducen de la tabla 14–8 al colocar $Z = 1$.

Consideremos primero las contribuciones radiales a ψ para el átomo de hidrógeno. En cada caso R^2 representa la probabilidad de hallar el electrón en un punto comprendido entre r y $r + dr$ en el espacio. Pero es más ilustrativo considerar la probabilidad de hallar un electrón en un casquete esférico de grosor dr a una distancia r del centro de masa, que es prácticamente idéntico a la posición del núcleo. Esta probabilidad $D(r)$, denominada *función de distribución radial,* está dada por la expresión

$$D(r) = 4\,\pi r^2 R^2 \qquad \textbf{(63)}$$

En la figura 14–11 se presentan las gráficas de $D(r)$ contra r para diversos valores de n y l.

TABLA 14–8. Las funciones de onda del tipo de hidrógeno *

Designación orbital	n	l	m	R	$\Theta\Phi$
$1s$	1	0	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-q}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
$2s$	2	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-q)e^{-q/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
$2p_z$	2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} qe^{-q/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
$2p_x$	2	1	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} qe^{-q/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\theta\cos\varphi$
$2p_y$	2	1	−1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} qe^{-q/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\varphi$
$3s$	3	0	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(27-18q+2q^2)e^{-q/3}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
$3p_z$	3	1	0	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-q)qe^{-q/3}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
$3p_x$	3	1	1	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-q)qe^{-q/3}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\theta\cos\varphi$
$3p_y$	3	1	−1	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-q)qe^{-q/3}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\varphi$
$3d_{z^2}$	3	2	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} q^2e^{-q/3}$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta-1)$
$3d_{xz}$	3	2	1	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} q^2e^{-q/3}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\theta\cos\theta\cos\varphi$
$3d_{yz}$	3	2	−1	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} q^2e^{-q/3}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\theta\cos\theta\operatorname{sen}\varphi$
$3d_{x^2-y^2}$	3	2	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} q^2e^{-q/3}$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{3/2}\operatorname{sen}^2\theta\cos 2\varphi$
$3d_{xy}$	3	2	−2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} q^2e^{-q/3}$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{3/2}\operatorname{sen}^2\theta\operatorname{sen} 2\varphi$

* $q = Zr/a_0$

Para el estado base del átomo de hidrógeno, esto es, $n = 1$ y $l = 0$, $D(r)$ presenta un máximo para $r = a_0 = 0.529$ Å, y de aquí que la posición más probable del electrón es idéntica con el radio predicho por Bohr para la primero órbita electrónica. Pero, mientras Bohr predijo que el electrón se encontrará sólo a esta distancia, la gráfica muestra probabilidades finitas para encontrarlo a distancias mayores y menores que a_0.

Las funciones de distribución radial para $n = 2$ y 3 son menos marcadas que aquélla de $n = 1$, y pueden extenderse para valores más amplios de r. Estos hechos indican una localización más baja del electrón con el aumento de distancia desde el núcleo y un decremento en la atracción entre este último y el electrón. Además para el electrón en los estados $2s$, $3s$ y $3p$ observamos un máximo relativamente grande en $D(r)$ acompañado por un máximo menor con valores más bajos de r. En consecuencia, en estos estados el electrón tiene probabilidades definidas de ocupar más de una distancia preferente desde el núcleo, aunque esta preferencia disminuye a medida que nos aproximamos al núcleo.

La inspección de la tabla 14–8 revela que todas las órbitas con idénticos valores de l y m tienen igual dependencia de $\Theta\Phi$ en los dos ángulos independientemente de los valores de n y R. En consecuencia todos los orbitales s tendrán igual forma, lo mismo que todos los orbitales p_z, p_x, etc.; para los orbitales s $\Theta\Phi$ es una constante, y de aquí que éstos tengan simetría esférica. Sin embargo, como todos los restantes tipos dados tienen una dependencia angular para $\Theta\Phi$, los restantes orbitales diferentes de s tendrán formas que no son esféricamente simétricas. Las gráficas tridimensionales de $\Theta\Phi$ se muestran en la figura 14–12 de la página siguiente. Como cabe esperar, los orbitales s son esféricos. Los orbitales p constan de dos porciones que en conjunto semejan a una palanqueta de gimnasia; y aunque equivalentes, difieren entre sí en su orientación respecto de los ejes. Sin embargo, los diversos orbitales d difieren tanto en forma como en orientación espacial.

TRATAMIENTO MECANICO CUANTICO DE ATOMOS MAS COMPLEJOS

Hemos visto hasta ahora que para los átomos análogos al hidrógeno las variables en la ecuación de Schrödinger son separables, y la ecuación se resuelve exactamente por medios analíticos. Sin embargo, esto no es cierto cuando existe más de un electrón presente. Para ilustrar la naturaleza de las complejidades, consideremos el caso del átomo que consta de dos electrones y un núcleo de carga Ze. Para tal átomo la energía potencial está dada por

$$U = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \tag{64}$$

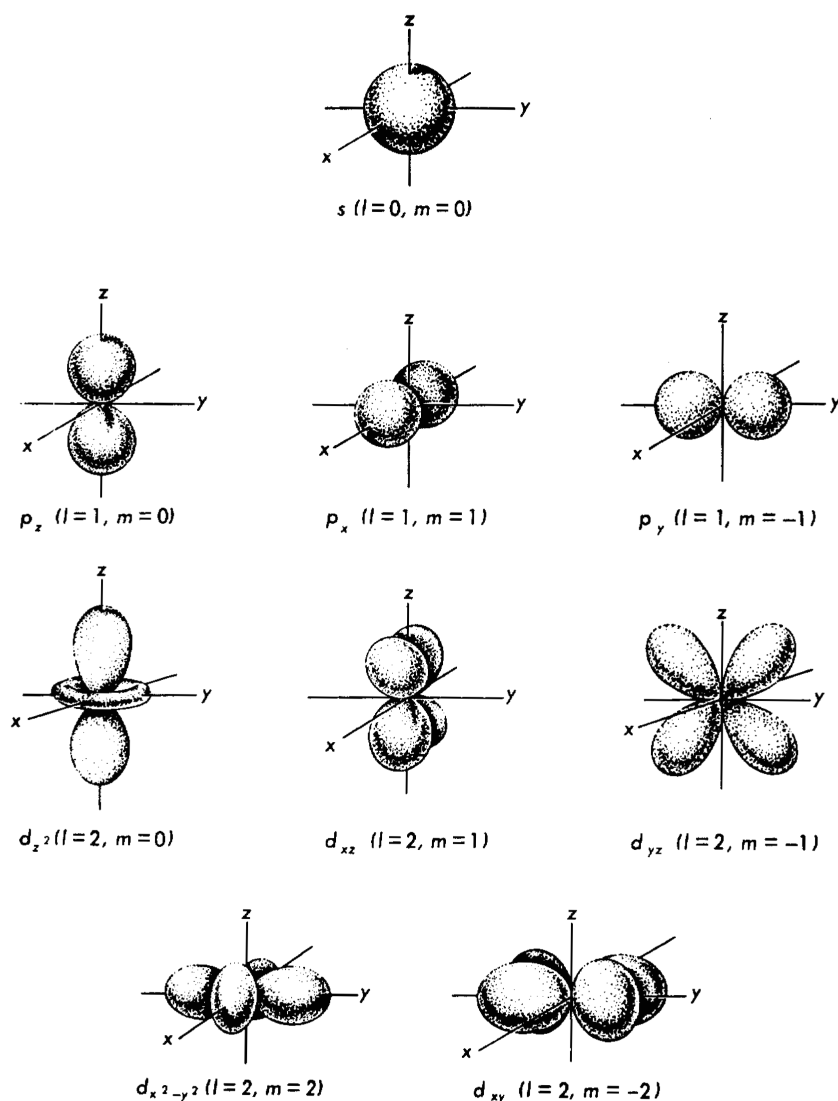


Figura 14–12. Gráficas de las partes angulares de las funciones de onda del átomo de hidrógeno.

donde r_1 es la distancia del electrón (1) al núcleo, r_2 la del electrón (2), y r_{12} es la distancia de separación de los dos electrones. Si designamos por ψ a la función de onda total y por m la masa del electrón, la ecuación (37) nos da

$$\nabla_1^2\psi + \nabla_2^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi = 0 \qquad (65)$$

Aquí E es la energía total del sistema, y ∇_1^2 y ∇_2^2 hacen referencia a las coordenadas de los dos electrones. Las variables en la ecuación (65) no son separables, y la misma no es soluble directamente por procedimientos analíticos. Análogos problemas se presentan en otros casos que comprenden la presencia de más de un electrón.

Para manejar tales ecuaciones se han desarrollado diversos procedimientos de aproximación a las soluciones. De éstos, uno de los más usados es el *método de variación,* cuya base es el principio del mismo nombre. Comencemos suponiendo funciones adecuadas de ψ que las utilizamos para hallar E a partir de la ecuación de Schrödinger adecuada. El principio de variación establece que todos los valores calculados de E serán mayores que el verdadero y darán el valor de éste sólo cuando se efectúa una corrección en la función ψ, es decir, obtendremos $E_{\text{calc.}} \geqslant E$. En consecuencia, de todas las funciones elegidas, aquéllas que den la mínima energía serán las mejores, y en el límite la función corregida de ψ dará el valor correcto de E. Este principio proporciona un criterio para la dirección de los cálculos y la elección de una función conveniente para ψ.

La forma en que estos cálculos de prueba se hacen puede deducirse de las consideraciones siguientes. Al reordenar la ecuación (37) resulta

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi$$

ó

$$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + U\right)\psi = E\psi \tag{66}$$

Definamos ahora el *operador Hamiltoniano,* o simplemente el Hamiltoniano por la expresión

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + U \tag{67}$$

Entonces la ecuación (66) se escribirá simplemente así

$$H\psi = E\psi \tag{68}$$

H es un operador no conmutativo, es decir, $H\psi \neq \psi H$. Sin embargo, como en cualquier situación dada, E es constante, $E\psi = \psi E$. En la expresión del Hamiltoniano ∇^2 representa la suma de los términos ∇^2 para todos los electrones presentes, esto es,

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2 + \cdots \\ &= \Sigma\nabla_1^2\end{aligned} \tag{69}$$

Así en el caso del átomo de hidrógeno donde hay un electrón presente, $\nabla^2 = \nabla_1^2$. Sin embargo para un átomo de dos electrones $\nabla^2 = \nabla_1^2 + \nabla_2^2$ como se observa a partir de la ecuación (65).

La solución general a la ecuación (68) para E tiene la forma

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (70)$$

donde $d\tau$ es un elemento de volumen, y la integración tiene que realizarse para todo el espacio. De aquí, supuesta una función de ψ, se reemplaza ésta en la ecuación (70) y se evalúa la energía correspondiente. La cantidad $\psi^2 d\tau$ en el denominador de la ecuación (70) representa la probabilidad de encontrar el electrón o electrones involucrados en el elemento de volumen $d\tau$. En consecuencia, la integral $\int \psi^2 d\tau$ deberá ser igual a la unidad cuando se considera todo el espacio. Esto es cierto sólo si la función ψ elegida incluye los coeficientes de proporcionalidad correctos en la expresión de ψ seleccionada. Decimos entonces que esta función está normalizada. Sin embargo, cuando no se incluyen los coeficientes apropiados, la integral de nuestra función es distinta de la unidad, y deben evaluarse ambas integrales en la ecuación (70) para hallar E.

Estos procedimientos de cálculo son ordinariamente muy laboriosos y consumen tanto tiempo que no pueden llevarse a cabo por los procedimientos usuales. Pero el advenimiento de las computadoras digitales ha reducido enormemente estas dificultades haciendo factible determinaciones con sistemas que resultaban prácticamente imposibles de manejarse antes.

EL ATOMO DE HELIO

Un buen ejemplo de la aplicación del método de variación es el cálculo de la energía del átomo de helio en el estado base. Esta energía se conoce experimentalmente que es -78.98 eV, esto es, la suma de los potenciales de ionización para ambos electrones como se encuentra en la tabla 14–5. Para este átomo, constituido de un núcleo y dos electrones, la energía potencial está dada por la ecuación (64) con $Z = 2$. La expresión de H es

$$\begin{aligned} H &= \frac{-h^2}{8\pi^2 m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + U \\ &= \frac{-h^2}{8\pi^2 m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \left(-\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right) \end{aligned} \quad (71)$$

Mediante esta ecuación, y suponiendo que las funciones de onda sin normalizar ψ son el producto de dos funciones de onda análogas a la de hidrógeno, esto es

$$\psi = e^{-Zr_1/a_0} e^{-Zr_2/a_0} \quad (72)$$

Unsöld obtuvo en 1927 un valor de E igual a -74.81 eV. En la aproximación siguiente Kellner consideró a ψ el mismo que el dado por la ecuación (72), pero supuso que Z era un parámetro ajustable igual a Z'. Con

$Z' = 1.6875$ fue capaz de obtener el valor de -77.47 eV, resultado mucho más favorable. El valor de $Z' = 1.69$ en vez de 2 se interpreta significando que un electrón en el átomo de helio separa al otro del núcleo, y por lo tanto reduce la carga positiva neta de este último. Finalmente, después de numerosos intentos, Hylleraas obtuvo en 1930 un valor de E igual a -78.99 eV mediante un polinomio de ψ con 14 términos.

El estado base del átomo de helio lleva en sí la presencia de dos electrones 1*s* cuya función de onda total es ψ. Para ocupar la misma órbita sin violar el principio de exclusión de Pauli, es preciso que los dos electrones tengan spines opuestos. De aquí, el número cuántico de spin para uno de los electrones será $\frac{1}{2}$, y $-\frac{1}{2}$ para el otro. Sin esta oposición de spines no es posible lograr ningún orbital estable.

OTROS ATOMOS CON MULTIPLES ELECTRONES

El tratado anterior del átomo de helio es un ejemplo de la forma en que la mecánica cuántica enfoca el problema de trabajar con átomos de muchos electrones. En este enfoque cada electrón en el átomo está representado por una función de onda ψ_e denominada orbital atómico. La función de onda del átomo total, ψ, se toma entonces como una combinación adecuada de los orbitales atómicos de los electrones presentes. La localización de un electrón en un átomo está determinada por sus números cuánticos, y éstos determinan también la naturaleza de ψ_e. Así en el átomo de hidrógeno ψ_e depende de los números cuánticos n, l y m. Como para la combinación de estos tres números cuánticos debemos tener electrones con spines de $\pm\frac{1}{2}$, cada orbital atómico se puede referir a dos electrones, esto es, uno para el cual el spin es $\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ para el otro.

Los orbitales atómicos se designan de igual manera que los electrones a que corresponden. Por ejemplo, un electrón 1*s* se dice que está en un orbital atómico 1*s*, un electrón 2*p* en un orbital 2*p* y así sucesivamente. Si suponemos ahora que los orbitales de los electrones en diversos átomos son análogos a los del átomo de hidrógeno, entonces bien sea la tabla 14–8 o la figura 14–11 muestran que sólo es posible un tipo de orbital *s* para un valor de n, 3 tipos de orbitales *p* para $n = 2$ o mayor, y cinco tipos de orbitales *d* para $n = 3$ o mayor. De aquí que el número máximo de electrones que se acoplan en un orbital *s* es 2. Por otro lado, los electrones *p* cabe distribuirlos entre los orbitales p_x, p_y y p_z, de manera que el número máximo de electrones que éstos pueden retener es $3 \times 2 = 6$. Análogamente pueden existir electrones *d* en los cinco orbitales *d*, y el número máximo de electrones posibles será $5 \times 2 = 10$. Estos números máximos para los electrones *s*, *p* y *d* son idénticos con los deducidos antes de la aplicación del principio de exclusión de Pauli, dados en la tabla 14–7.

Estas consideraciones hacen posible asignar electrones a varios orbitales del átomo por medio del principio del *ensamble;* de acuerdo con él, imaginamos un átomo edificado sobre el núcleo al que se le agregan progresivamente el número de electrones necesarios para que dicho átomo se encuentre en el estado base. En consecuencia, cada electrón ocupará sucesivamente el orbital disponible de energía mínima, luego el siguiente más elevado, y así sucesivamente. Por este procedimiento obtenemos, como antes para el hidrógeno, la disposición electrónica $1s^1$; para el helio $1s^2$; para el oxígeno $1s^2 2s^2 2p^4$, etc. Sin embargo, para predecir la distribución de los electrones p entre los tres tipos de orbitales p, o de electrones d entre los cinco tipos de orbitales d, se necesita generalmente información adicional. Así se encuentra que en el nitrógeno con el agrupamiento electrónico $1s^2 2s^2 2p^3$, un electrón p ocupa cada uno de los tres orbitales. De aquí que ninguno de los orbitales p se encuentre lleno. Como regla todos los orbitales p tienen que ser ocupados al menos por un electrón antes de que tenga lugar el llenado orbital. La razón de este comportamiento es el hecho de que los electrones con spin sin acoplar dan energías de enlace en el átomo más elevadas que los acoplados. En consecuencia, el átomo es más estable con la primera disposición que la última.

REFERENCIAS

1. Fano y Fano, *Basic Physics of Atoms and Molecules,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1959.
2. W. Heitler, *Elementary Wave Mechanics,* Oxford University Press, Nueva York, 1956.
3. G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure,* Dover Publications, Nueva York, 1944.
4. W. Kauzmann, *Quantum Chemistry,* Academic Press, Nueva York, 1957.
5. H. G. Kuhn *Atomic Spectra,* Academic Press, Nueva York, 1962.
6. E. Merzbacher, *Quantum Mechanics,* John Wiley & Sons., Inc., Nueva York, 1961.
7. Pauling y Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics,* McGraw-Hill Book Co., Inc., Nueva York, 1935.
8. K. S. Pitzer, *Quantum Chemistry,* Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, Nueva Jersey, 1953.
9. R. S. Shankland, *Atomic and Nuclear Physics,* The Macmillan Company, Nueva York, 1960.

PROBLEMAS

1. Una partícula esférica de densidad unidad cae libremente en el aire con una velocidad constante de 0.500 cm seg^{-1}. El coeficiente de viscosidad del aire es 0.000180 poises. Utilizando la ley de Stokes, hállese el radio de la partícula.

Respuesta: 6.43×10^{-4} cm.

2. Una partícula esférica de densidad unidad y radio 1.00×10^{-4} cm queda atrapada entre dos placas paralelas cargadas que están a una distancia entre sí de 2.40 cm. Para mantener la partícula en reposo se aplica a las placas una diferencia de potencial de 2,052 voltios. A partir de estos datos, hallar: (a) el campo eléctrico aplicado en voltios cm^{-1}, y (b) el número de cargas unidad de electricidad sobre la partícula. Una unidad electrostática de potencial es igual a 300 voltios.

Respuesta: (a) 855 voltios cm^{-1}; (b) 3.

3. ¿Qué campo eléctrico aplicado en voltios cm^{-1} se requerirá para hacer que la partícula descrita en el problema 2 ascienda contra la gravedad con una velocidad $v_2 = v_1/5$?

4. Supongamos que la polaridad de las placas del problema 2 se invierten. ¿Qué campo eléctrico aplicado en voltios cm^{-1} se precisará para hacer caer la partícula con una velocidad $v_2 = 1.20\, v_1$?

5. ¿Cuál será la masa de un electrón que se mueve con una velocidad de (a) 5.00×10^9 cm seg^{-1}, y (b) 2.9×10^{10} cm seg^{-1}?

Respuesta: (a) 9.24×10^{-28} g.

6. (a) ¿Cuál es la masa del protón en reposo? (b) ¿Cuál es su masa al moverse con la velocidad de 2.00×10^{10} cm seg^{-1}?

7. Según el principio de incertidumbre de Heisenberg, ¿cuál será el mínimo de incertidumbre en la posición de un electrón si su momento se conoce con Δp igual a: (a) 1×10^{-2}; (b) 1×10^{10}, y (c) 0 g-cm seg^{-1}?

8. La plata posee 2 isótopos estables cuyos pesos atómicos son 106.911 y 108.909 en la escala del carbono-12. Hallar la abundancia de cada uno de estos isótopos en la plata ordinaria. *Respuesta:* Ag^{107} : 52.00%.

9. El magnesio posee 3 isótopos estables. Para dos de ellos los pesos atómicos son 23.985 y 24.986, mientras que sus abundancias son 78.60 y 10.11%, respectivamente. Hallar el peso atómico del tercer isótopo.

10. ¿Cuál es el número de electrones, protones y neutrones en un átomo de oro de masa atómica 197?

11. El peso atómico de uno de los isótopos del platino es 193.977. (a) Calcular las masas de los electrones y del núcleo en un peso atómico gramo de este isótopo. (b) ¿Cuál será la masa de los núcleos calculada a partir de las masas en reposo de los neutrones y protones presentes en el átomo?

Respuesta: (b) 195.570 g.

12. (a) Calcular la cantidad de energía en calorías que se emitirá por segundo por un cuerpo negro perfecto de 1 mm^2 de área a 2000°K. (b) ¿Cuánta energía se absorberá por este cuerpo por segundo?

13. ¿Cuál será la energía radiada por el cuerpo negro descrito en el problema 12 cuando su temperatura se eleva a 10,000°K?

14. Suponiendo que la exponencial es muy grande comparada con la unidad en el denominador de la ecuación (10) derivar la expresión de la longitud de onda λ_m a la cual la distribución de energía en la radiación del cuerpo negro es un máximo a cualquier temperatura constante T.

15. Utilizando la relación obtenida en el problema 14, calcúlese λ_m a 1000°K.

Respuesta: $\lambda_m = 2.88$ micrones.

16. La longitud de onda de cierta línea en la serie Balmer se observa que es 4341 Å. ¿A qué valor de n_2 corresponde esta línea?

17. Calcular el número de onda, longitud y frecuencia de la primera línea en la serie Lyman. *Respuesta:* $\nu = 2.466 \times 10^{15}$ seg^{-1}.

18. Calcular el número de onda, longitud y frecuencia de la tercera línea de la serie Paschen.

19. Mediante la teoría de Bohr, calcular los radios de las órbitas primera y décima en el átomo de hidrógeno.

20. Calcular las velocidades del electrón en las órbitas primera y décima del átomo de hidrógeno. *Respuesta:* $v_1 = 21.9 \times 10^7$ cm seg^{-1}.

21. Calcular la energía cinética, potencial y total del electrón en la primera órbita del átomo de hidrógeno.

22. Calcular la energía cinética, potencial y total del electrón en la órbita décima del átomo de hidrógeno.

23. (a) ¿Cuál es la cantidad total de energía en calorías requerida para hacer pasar a todos los electrones desde la primera órbita de Bohr a la sexta en un átomo gramo de hidrógeno? (b) ¿Cuál será la distancia que tiene que moverse cada electrón? (c) ¿Qué frecuencia de radiación se emitirá si los electrones regresan a su estado inicial? *Respuesta:* (a) 304,800 cal.

24. ¿Cuál es la frecuencia y longitud de onda de la radiación emitida por la transición del electrón desde la segunda a la primera órbita de Bohr en el helio ionizado? Supóngase que la constante de Rydberg es la misma que R_H para el hidrógeno.

25. Calcular la energía en calorías requerida para ionizar un peso atómico gramo de hidrógeno.

26. Calcular la energía en calorías requerida para producir a partir de átomos neutros de helio un peso atómico gramo de: (a) iones He^+, y (b) iones He^{++}. *Respuesta:* (b) 1.821,000 cal.

27. ¿Qué valores posibles pueden tomar los restantes números cuánticos cuando el principal es 5?

28. De acuerdo con el principio de Pauli, ¿qué número máximo de electrones puede encontrarse en cada una de las subcapas l en el problema 27?

29. Explicar la diferencia fundamental entre las configuraciones electrónicas de los elementos del grupo IA (Li, Na, K, etc.) y aquéllos del grupo IB (Cu, Ag, Au).

30. Dar las configuraciones electrónicas de los siguientes elementos: (a) Li; (b) Be^+; (c) C, y (d) Ca. *Respuesta:* (a) $1s^2 2s^1$.

31. ¿A qué átomo neutro corresponde la configuración electrónica siguiente?

$$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^5 4s^1$$

32. Dar los valores de L, S' y J de los términos espectrales siguientes: (a) $^1S_0$; (b) $^2P_{3/2}$; (c) $^3F_2$; (d) $^4F_{3/2}$. *Respuesta:* (a) $L = 0$, $S' = 0$, $J = 0$.

33. Señalar los valores posibles de J para cada uno de los términos espectrales siguientes: (a) ^1S; (b) ^2S; (c) ^2P; (d) ^3F.

34. La figura 14–7 enseña que el estado3^2P del sodio consiste de un nivel doble con términos espectrales dados por $3^2P_{1/2}$ y $3^2P_{3/2}$. Las transiciones desde estos niveles al estado base resultan en la muy conocida línea *D* del sodio, que consiste de dos líneas muy próximas. En la transición $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$, $\bar{\nu} = 16{,}978.0\ \text{cm}^{-1}$; mientras que en la transición $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$, $\bar{\nu} = 16{,}960.9\ \text{cm}^{-1}$. (a) ¿Cuál de estos niveles queda más próximo al estado base? (b) ¿Cuál es la diferencia en energía entre los dos estados 3^2P?

35. El estado 3^2D del sodio consta de dos niveles con términos espectrales $3^2D_{3/2}$ y $3^2D_{5/2}$. Análogamente el estado 3^2P del sodio consta de dos niveles con términos espectrales $3^2P_{1/2}$ y $3^2P_{3/2}$. (a) ¿Qué transiciones cabe esperar entre los dos estados? (b) ¿Cuál sería la multiplicidad de la línea buscada? *Respuesta:* Cuadruplete.

36. La línea espectral observada para las transiciones descritas en el problema 35 es en realidad un triplete. ¿Cuál de las transiciones posibles está prohibida por las reglas de selección?

37. Considerar una partícula de masa *m* constreñida a moverse en una caja cúbica de arista *a*. (a) ¿Cuál es la expresión de la mecánica cuántica para la energía de la partícula? (b) ¿Cómo depende la energía de la masa de la partícula? (c) ¿Cuál es la dependencia de la energía con el tamaño de la caja?

38. Un electrón se desplaza en una caja cúbica cuya arista es 1 cm. ¿Cuánta energía, en ergios, se requerirá para elevar el electrón de su nivel mínimo al estado en que: (a) $n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1$; (b) $n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1$; (c) $n_x = 1, n_y = 1, n_z = 2$? *Respuesta:* (a) $\Delta E = 1.81 \times 10^{-26}$ ergios.

39. Un protón se mueve en una caja cúbica cuya arista es de 1 cm. ¿Cuánta energía se precisará para elevar el protón desde su estado de energía mínima a aquél donde $n_x = n_y = n_z = 2$?

40. La energía cinética media de una molécula de gas vale 3/2 de kT, donde k es la constante de Boltzmann. Cuál será el valor promedio de $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ a fin de que una molécula de He posea una temperatura de 300°K cuando está confinada en una caja cúbica de 100 Å de arista?

41. Determinar para un átomo de configuración similar al hidrógeno la función de distribución radial para un orbital 2*s* relativo al 2*p*.

42. Utilizando el resultado obtenido en el problema 41, calcular para el hidrógeno las probabilidades relativas de encontrar el electrón en el orbital 2*s* relativo al 2*p* a distancias del núcleo de: (a) $r/a_0 = 1$; (b) $r/a_0 = 2$, y (c) $r/a_0 = 3$. *Respuesta:* (a) 3.

43. Utilizando el resultado obtenido en el problema 41, calcular para el helio con una sola carga iónica las probabilidades de encontrar el electrón en el orbital 2*s* relativo al 2*p* a distancias del núcleo de: (a) $r/a_0 = 1/2$; (b) $r/a_0 = 1$, y (c) $r/a_0 = 3/2$.

15

NATURALEZA DEL ENLACE QUIMICO

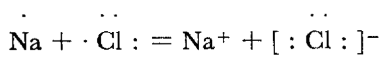
La repetición periódica de las propiedades químicas de los elementos con el incremento del número atómico, y de ahí de la masa, no guarda relación con el núcleo sino con los electrones en donde se asienta la capacidad de reacción química.

Hemos visto que, independientemente del número total de electrones presentes, la configuración electrónica en las capas externas de todos los átomos que pertenecen a un grupo dado es esencialmente idéntica. Este último hecho sugiere que la reactividad química está asociada con los electrones más externos del átomo, y no depende en grado alguno de los que se encuentran en capas muy por debajo de la superficie. Por esta razón, cualquier explicación de las leyes de combinación química y valencia deben buscarse en el comportamiento de los electrones más externos, y en la interacción de ellos con otros semejantes de átomos distintos.

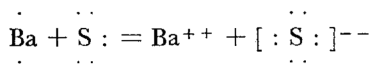
Al tratar con la combinación atómica conviene clasificar los enlaces formados en tres tipos básicos, que son: (a) iónicos o electrovalentes, (b) covalentes, y (c) metálicos. Cada uno de estos tipos representa cierta conducta básica que definiremos y describiremos. Sin embargo, no todos los enlaces hallados en las moléculas se clasifican con claridad en alguna de estas categorías. En muchas ocasiones los enlaces encontrados reflejan propiedades que indican un carácter intermedio entre los tipos básicos. En estos casos el enlace se trata como una combinación de los tipos base involucrados, en el cual cada tipo ejerce una contribución definida a la naturaleza del enlace en cuestión.

EL ENLACE IONICO

El primer intento de explicar la valencia en función de los electrones lo hizo W. Kossel en 1916. Su punto de partida teórica fue la observación de que la estabilidad de los gases raros se debía a que la capa externa de los átomos contienen dos electrones en el helio y ocho en los restantes casos. Por esta razón sugirió Kossel, que todos los átomos tienden a alcanzar configuraciones de gas raro bien sea tomando o cediendo electrones. Por ejemplo, un átomo de sodio contiene dos capas cerradas con un electrón fuera de las mismas. El cloro contiene dos capas cerradas y siete electrones externos. Para alcanzar una configuración de gas raro el sodio puede ceder el electrón externo que posee pasando así al ion positivo Na^+, o bien adquirir siete electrones transformando al ion negativo Na^{-7}. Es obvio que el primero de estos procesos debe ser más fácil de llevarse a cabo y de aquí la tendencia del sodio será a perder un electrón y transformarse en Na^+. En cambio el átomo de cloro adquiere configuración de gas raro ya sea adquiriendo un electrón o perdiendo siete. Aquí es evidente que el primer proceso resulta más probable, y de aquí la tendencia del cloro a formar el ion Cl^-. Estas tendencias naturales juegan su papel cuando el sodio y el cloro están juntos. Escribiendo un punto para representar al electrón obtenemos la reacción siguiente:



en la cual un electrón se transfiere desde el sodio al cloro para dar iones sodio y cloro, cada uno de los cuales posee configuración de gas noble. Análogamente podemos representar la reacción del bario y del azufre por la transferencia electrónica.



Este tipo de interacción atómica, que comprende la *transferencia* de uno o más electrones de un átomo a otro, conduce a la formación de iones que se mantienen juntos por atracción electrostática. A causa de la naturaleza electrostática de la fuerza de enlace, la ligadura entre los átomos se dice que es *iónica o electrovalente,* y se dice que la valencia es una *electrovalencia.* La ligadura iónica está presente en las moléculas de gas tales como los haluros alcalinos, y también en los cristales iónicos. Consideremos primero una sola molécula constituida de un par de iones con cargas Z_1e y Z_2e. La energía potencial electrostática de atracción entre estos iones está dada por $-Z_1Z_2e^2/r$, donde r es la distancia de separación de los dos

iones. Junto a esta atracción, tal par de iones ejercerá una repulsión, especialmente cuando los valores de r son pequeños, a causa de la superposición de las nubes electrónicas e interacción de los núcleos de igual carga. Representaremos este potencial de repulsión mediante un término de la forma $be^{-r/\rho}$ donde b y ρ son constantes. En consecuencia, la energía potencial total de una molécula se escribirá así

$$U = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + be^{-r/\rho} \qquad \textbf{(1)}$$

La ecuación (1) da el valor $U = 0$ cuando $r = \infty$, es decir, la energía potencial de la molécula es 0 cuando los iones están muy separados entre

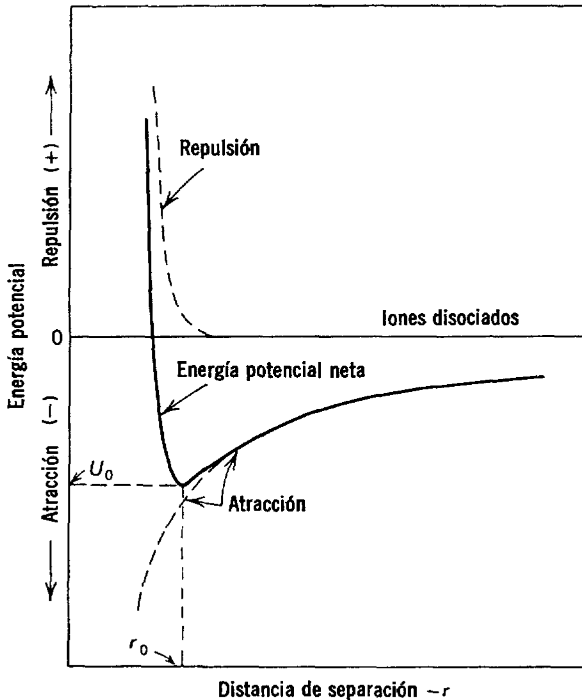


Figura 15–1. Diagrama de energía potencial del enlace iónico.

sí. Cuando se acercan los potenciales de atracción y repulsión se incrementan de la manera mostrada esquemáticamente por las curvas punteadas en la figura 15–1. La energía potencial neta U es la suma de los potenciales de repulsión y atracción, y es la curva sólida de la figura. Esta última curva presenta un mínimo cuando $r = r_0$ y $U = U_0$, que corresponde a la sepa-

ración de equilibrio y la energía de enlace de la molécula. Para este mínimo tendremos

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$$

y de aquí que por diferenciación de la ecuación (1) respecto a r resulta

$$\frac{Z_1Z_2e^2}{r_0^2} - \frac{be^{-r_0/\rho}}{\rho} = 0$$

ó

$$be^{-r_0/\rho} = \frac{\rho Z_1Z_2e^2}{r_0^2} \tag{2}$$

Al sustituir la ecuación (2) en (1) obtendremos

$$\begin{aligned} U_0 &= -\frac{Z_1Z_2e^2}{r_0} + \frac{\rho Z_1Z_2e^2}{r_0^2} \\ &= -\frac{Z_1Z_2e^2}{r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \end{aligned} \tag{3}$$

El término ρ/r_0 es generalmente igual a 0.10–0.15, y en consecuencia la repulsión actúa para reducir la energía de atracción electrostática entre los iones aproximadamente un 10 a 15% en la posición de equilibrio.

ENERGIA DE RED DE LOS CRISTALES IONICOS

Es el cambio de entalpía, ΔH_c, necesaria para descomponer un mol del cristal en sus constituyentes iónicos gaseosos a una temperatura T. Born y Mayer mostraron en 1932 que esta energía se calculaba teóricamente en base a ideas parecidas a las desarrolladas en la sección anterior. En lo que sigue nos limitaremos a una discusión de cristales de haluros alcalinos, para los cuales $Z_1 = Z_2 = 1$.

Born y Mayer hallaron que la energía potencial de equilibrio de un mol de un cristal de haluro alcalino a 0°K era igual a

$$U_0 = -\frac{A'Ne^2}{r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) - \frac{C}{r_0^6} + E_0 \tag{4}$$

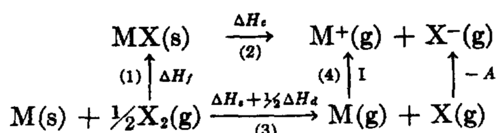
donde A', ρ, C y E_0 son constantes para un cristal dado, N es el número de Avogadro, y r_0 es la distancia entre los iones. En la ecuación (4) el primer término es la ecuación (3) modificada por la introducción de la *constante de Madelung* A', que toma en cuenta el agrupamiento y espaciado de los iones en la red cristalina. El segundo término representa las atracciones de van der Waals entre los iones, mientras que el último término es la energía en el punto cero del cristal. Esta última es la energía de vibración residual presente en el cristal en el cero absoluto.

Los parámetros A', ρ, C y E_0 se obtienen a partir de varias propiedades del sólido, mientras que r_0 se deduce por análisis de rayos X del cristal. De aquí que U_0 resulte calculable. Además, como $\Delta H_c = -U_0$ a 0°K, la energía de la red puede obtenerse a esa temperatura y corregirse a la que se desee. Los valores de ΔH_c obtenidos así a 25°C, se dan en la columna final de la tabla 15–1.

TABLA 15–1. Energías de red de los haluros alcalinos a 25°C

Sal	$-\Delta H_f$	$\frac{1}{2}\Delta H_d$	ΔH_s	I	A	ΔH_c (kcal mol^{-1}) Ciclo Born-Haber	Teoría Born-Mayer
NaF	137	18	26	118	84	215	213
KF	135	18	22	100	84	191	190
RbF	133	18	20	96	84	183	182
NaCl	98	29	26	118	87	184	183
KCl	104	29	22	100	87	168	164
RbCl	105	29	20	96	87	163	161
NaBr	86	27	26	118	82	175	175
KBr	94	27	22	100	82	161	159
RbBr	96	27	20	96	82	157	154

Los valores de ΔH_c obtenidos anteriormente se comprueban mediante un ciclo ideado por Born y Haber en 1919. Las etapas de este ciclo a una temperatura cualquiera T son



La primera etapa comprende la formación de un mol de haluro alcalino MX desde los elementos, para los cuales ΔH_f es el calor de formación, mientras que la segunda etapa es la disociación de la red para formar iones de gas $M^+(g)$ y $X^-(g)$ para la cual el efecto térmico es la energía de red ΔH_c. Los mismos iones de gas se obtienen también mediante las etapas (3) y (4). La etapa (3) involucra primero la sublimación del M(s) a M(g) para la cual ΔH_s es el calor de sublimación del metal, y también la disociación de la molécula $X_2(g)$ a $2\,X(g)$. Para un átomo requerido aquí el efecto térmico es $\frac{1}{2}\,\Delta H_d$, donde ΔH_d es el calor de disociación de la molécula $X_2(g)$. Por lo tanto, el efecto térmico total para la etapa (3) vale $\Delta H_s + \frac{1}{2}\,\Delta H_d$. Finalmente M(g) se convertirá en $M^+(g)$ más un electrón

al proporcionar la energía de ionización I, mientras X(g) puede convertirse a X^-(g) al reaccionar con un electrón. El efecto térmico para este último proceso está definido por



$$X(g) + e = X^-(g) \qquad \Delta H = -A \qquad (5)$$

donde A es la *afinidad electrónica* del átomo para el electrón. Como el valor de ΔH total de la reacción particular es independiente del camino, se deduce que

$$\Delta H_f + \Delta H_c = \Delta H_s + \tfrac{1}{2}\,\Delta H_d + I - A$$

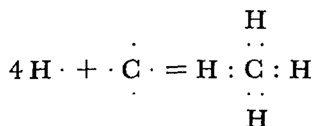
ó

$$\Delta H_c = \Delta H_s + \tfrac{1}{2}\,\Delta H_d + I - A - \Delta H_f \qquad (6)$$

La ecuación (6) permite el cálculo ΔH_c a partir de los datos termoquímicos disponibles para ΔH_s, ΔH_d, I, A y ΔH_f. Tales datos para cierto número de haluros alcalinos a 25°C se dan en la tabla 15–1. Los valores de ΔH_c calculados a partir de éstos, presentes en la penúltima columna de la tabla, concuerdan bien con las energías de red obtenidas a partir de la teoría de Born-Mayer.

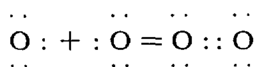
EL ENLACE COVALENTE

Aunque la explicación anterior es satisfactoria para las sustancias iónicas escasamente da cuenta de la formación de moléculas como CH_4, NO, H_2, N_2 y otras de esta categoría. En éstas no se detectan iones, y no hay una razón aparente inmediata del porqué, por ejemplo, dos átomos de hidrógeno deberían combinarse en una molécula. Para vencer esta dificultad, G. N. Lewis propuso en 1916 que una unión de átomos puede lograrse al compartirse *electrones en pares*. Por ejemplo, si un átomo de hidrógeno con un solo electrón externo compartiera este electrón con otro átomo de hidrógeno, el resultado sería una molécula de este elemento, H : H, en que cada átomo podría reclamar el par y de ahí poseer la estructura del helio. La formación de una molécula tal como CH_4 tiene lugar al compartir electrones entre el hidrógeno y el carbono de la manera siguiente

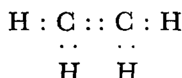


Aquí cada hidrógeno adquiere la configuración del gas raro helio al compartir electrones, mientras que el carbono siendo capaz de compartir los propios, adquiere la configuración del neón. En todos estos repartos cada *par de electrones corresponde a un enlace de valencia sencilla.* Para diferenciar este tipo de combinación de la unión electrovalente se emplean los

términos *covalencia y enlace covalente*. La ligadura covalente se emplea también para dar cuenta de la formación de enlaces dobles y triples en las moléculas, así la formación de una molécula de oxígeno se representa por

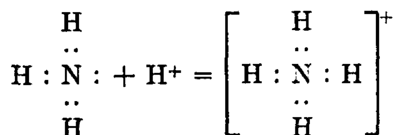


en cuyo caso cuatro electrones, que corresponden a dos enlaces de valencia, están compartidos por los dos átomos. Análogamente, la estructura electrónica del etileno se escribe así



donde los cuatro electrones entre los dos carbonos señalan el enlace doble. Finalmente en los enlaces triples existen compartidos tres pares de electrones como en el caso N_2, : N : : : N :, ó C_2H_2, H : C : : : C : H. En el N_2 cada nitrógeno contribuye con tres electrones a la formación de un enlace triple covalente, mientras que en el C_2H_2 cada carbono proporciona tres electrones.

Un enlace covalente se origina también de la distribución de los electrones proporcionados por un solo elemento que se dice covalente de coordinación. Como ejemplo de esto se encuentra la formación del ion NH_4^+ desde el amoníaco y el ion hidrógeno, vale decir,



En la molécula de amoníaco existen cuatro pares de electrones presentes, de los cuales sólo tres se hallan compartidos. Cuando un ion hidrógeno se encuentra próximo de esta molécula, el nitrógeno permite al protón compartirlo con el par libre de electrones, y el resultado da así la formación del ion amonio. Una vez establecido el enlace entre el hidrógeno aceptor y el nitrógeno donador, es indistinguible de los restantes enlaces N—H, y la carga positiva llega a hacerse una propiedad del grupo en su conjunto más bien que el de cualquier hidrógeno. Podemos citar como otros ejemplos de enlaces covalentes coordinados a las formaciones de $BF_3 \cdot NH_3$ desde BF_3 y NH_3, y BF_4^- desde BF_3 y F^-. En todos estos casos el átomo aceptor, boro, posee sólo 6 electrones a su alrededor. A fin de alcanzar el octeto estable de electrones, acepta un par a partir de los donadores NH_3 y F^- para formar los complejos respectivos. Por este procedimiento, tanto el aceptor como el donador adquieren configuraciones de gas noble.

LA NATURALEZA DEL ENLACE Y LAS PROPIEDADES FISICAS

La forma en que un enlace químico se origina, se refleja significativamente en las propiedades de los compuestos que resultan. Puesto que la electrovalencia conduce a la formación de los iones mantenidos juntos por atracción electrostática, los compuestos que poseen este tipo de enlace se hallan ionizados tanto en el estado sólido como fundidos. En este último caso son buenos conductores de la electricidad, y en solución, en solventes como el agua, proporcionan electrólitos fuertes que también conducen una corriente. Además, a causa de las fuerzas electrostáticas considerables entre los iones cargados eléctricamente, los compuestos exhiben puntos de ebullición y de fusión relativamente elevados. En contraste con los compuestos electrovalentes los que resultan en la covalencia están sin disociar y son no conductores, presentando puntos de fusión y ebullición mucho más bajos. Mientras que los compuestos electrovalentes son generalmente más solubles en los solventes polares, como el agua y alcohol etílico, los covalentes son mucho más solubles en solventes orgánicos como el benceno, éter o tetracloruro de carbono. Estas diferencias en los dos tipos de ligadura se hallan reflejados en los datos presentes en la tabla 15–2 de los diversos compuestos electrovalentes y covalentes.

TABLA 15–2. Comparación de las propiedades de los compuestos covalentes y electrovalentes

	Electrovalente		Covalente	
Propiedad	NaCl	$BaCl_2$	CCl_4	CH_4
Punto de fusión	801°C	962°C	−22.8°C	−182.6°C
Punto de ebullición	1413°C	1560°C	76.8°C	−161.4°C
Conductancia equiv. en el punto de fusión	133	64.6	0	0
Solubilidad en H_2O a 20°C ($g/100\,g\,H_2O$)	36.0	35.7	Insoluble	9 cc a 20°C
Solubilidad en éter	Insoluble	Insoluble	∞	91 cc a 20°C

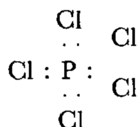
Los productos que resultan de los enlaces covalentes coordinados, como puede verse, son moléculas sin carga, como en el caso BF_3 NH_3; o iones, como NH_4^+ ó BF_4^-. En esta categoría existen también compuestos como los hidratos, amoniatos, alcoholatos, eteratos, etc. En esta variedad de compuestos es muy difícil establecer con claridad diferencia en las propiedades. En efecto, es posible encontrar todas las graduaciones de conducta que varían desde la covalencia pura a una electrovalencia casi total. En general los hechos evidencian que el enlace covalente coordinado tiende a incrementar los puntos de fusión y de ebullición de los compuestos que contienen sólo enlaces covalentes.

EXCEPCIONES A LA REGLA DEL OCTETO

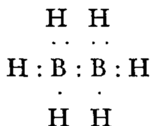
La teoría de Lewis-Kossel explica la formación de muchos compuestos por transferencia electrónica y distribución. Al hacerlo la teoría se apoya en el concepto de estabilidad alcanzable cuando no existen más de ocho electrones alrededor de un átomo. Sin embargo, se conocen multitud de compuestos en los cuales esta regla del octeto se halla sobrepasada aparentemente, por ejemplo con PCl_5, SF_6, OsF_8, etc. En función de un par de electrones por enlace, el átomo de fósforo en el PCl_5 debería estar rodeado por 10 electrones, el azufre en el SF_6 por 12, y el osmio en el OsF_8 por 16. En una molécula como la del B_2H_6 se halla insuficiente número de electrones para enlace por distribución tanto de los dos boros como de los seis hidrógenos. Como cada boro posee 3 electrones, el número total de 6 para los dos debiera ser suficiente para enlazar los hidrógenos sin dejar ningún otro restante para el enlace entre los boros. Aunque el B_2H_6 existe, no es muy estable.

Para explicar la existencia, y en algunos casos la gran estabilidad, de los compuestos que aparentemente violan la regla, se hace la sugestión de que es posible la existencia de más de 8 electrones coordinados alrededor de un átomo.

Sin embargo, Sugden señaló que la regla del octeto se conserva con tal que en algunos casos se garantice la posibilidad de formarse un enlace al compartirse un simple electrón en lugar de un par de ellos. Así para el pentacloruro de fósforo la estructura podría escribirse como una combinación de tres pares electrónicos y de dos enlaces de un electrón, esto es,



para el SF_6 una combinación de dos pares y cuatro singuletes, y para el OsF_8 como una combinación de 8 singuletes. De igual manera se explica la formación del B_2H_6 mediante la estructura



Veremos después que los enlaces electrónicos simples son factibles, pero no en la forma postulada anteriormente. La mecánica cuántica enseña que la estabilidad de los enlaces de electrón simple se originan de un fenómeno llamado de resonancia, en el cual el electrón, en vez de localizarse sobre un átomo particular oscila entre los átomos que determinan el enlace.

Tal resonancia conduce a una energía de enlace que hace posible la formación de la ligadura y la estabilización de la molécula en que se encuentra presente.

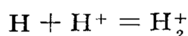
LA MECANICA CUANTICA Y EL ENLACE COVALENTE

Aunque la teoría de Lewis especifica que un enlace covalente involucra el reparto de electrones en parejas, no explica cómo esta distribución conduce al enlace. Posiblemente la contribución más valiosa que la mecánica cuántica ha hecho a la química es la de aclarar la naturaleza de la covalencia, y los factores comprendidos en la formación del enlace covalente.

Existe sólo una molécula en la cual se ha obtenido analíticamente una solución de la ecuación de onda, ésta es, la molécula H_2^+. En otros casos de moléculas relativamente simples sólo existen soluciones aproximadas, pero que son suficiente para dar una mirada interior a las influencias que conducen a la formación del enlace, y al comportamiento de los electrones en tales enlaces. Las moléculas complejas ofrecen aún muchos obstáculos para su aclaración, pero los resultados obtenidos con las moléculas más simples reultan de gran ayuda en estos casos.

EL ION DE LA MOLECULA DE HIDROGENO

Antes de proceder con las moléculas normales, resulta muy instructivo considerar primero la naturaleza de las fuerzas de enlace involucradas en la formación del ion de la molécula de hidrógeno. Este, que se produce por bombardeo del gas hidrógeno con electrones, es esencialmente una molécula de hidrógeno con un electrón removido por ionización. Consta por lo tanto, de dos protones y un electrón y puede considerarse como una molécula formada de un átomo de hidrógeno y un ion de este elemento, es decir,



$$H + H^+ = H_2^+$$

Las mediciones espectroscópicas muestran que la energía de enlace de este ion en el estado libre, es $E' = -2.791$ eV relativas a $H + H^+$ para una separación infinita, y que la distancia de equilibrio internuclear es $r_0 = 1.058$ Å.

En función de las distancias definidas en la figura 15-2 la energía po-

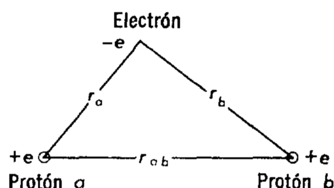


Figura 15-2. Definición de distancias para el ion de la molécula de hidrógeno.

tencial para este ion está dada por

$$U = -\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \tag{7}$$

Suponiendo que los núcleos sean estacionarios, el hamiltoniano del sistema es

$$\begin{aligned} H &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + U \\ &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \end{aligned} \tag{8}$$

donde m es la masa del electrón y ∇^2 se refiere a sus coordenadas. En consecuencia, la ecuación de Schrödinger para el ion de la molécula de hidrógeno es la siguiente

$$\begin{aligned} H\psi &= E\psi \\ \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}}\right)\psi &= E\psi \end{aligned} \tag{9}$$

donde ψ es la función de onda del electrón y E es la energía del sistema.

Las variables de la ecuación (9) en coordenadas elípticas, son separables y sus expresiones se resuelven para ψ y E como una función de r_{ab}. Una gráfica de este último presenta analogía a la curva sólida de la figura 15–1, y da para el estado base de H_2^+ un mínimo para el valor de $E = -16.389$ eV y $r_{ab} = 1.058$ Å. Este valor de E corresponde a la separación del ion en dos protones y un electrón. Para convertir E al estado de referencia de $H + H^+$, la energía de ionización del átomo de hidrógeno debe agregarse a E, obteniéndose así $E' = E + 13.598 = -16.389 + 13.598 = -2.791$ eV a $r_{ab} = r_0 = 1.058$ Å. Estos valores de E' y r_0 concuerdan exactamente con los observados. Aunque la solución exacta concuerda con la experiencia, las ecuaciones que resultan son demasiado complicadas para proporcionarnos una vista de la naturaleza de las fuerzas de enlace. Por esta razón resulta instructivo examinar algunas soluciones aproximadas más factibles de interpretación. Un intento inicial de visualizar el ion H_2^+ como una combinación del átomo de hidrógeno y su ion correspondiente conduce a no-enlace para todas las distancias de separación. Análogamente, la suposición que $\psi = \psi_a - \psi_b$, donde ψ_a y ψ_b son las funciones de onda $1s$ del átomo de hidrógeno para el electrón moviéndose respectivamente alrededor del núcleo a y el b, no dan otra cosa que repulsión. Sin embargo, se obtiene enlace cuando la función normalizada ψ del electrón en H_2^+ es igual que

$$\psi = \psi_a + \psi_b \tag{10}$$

La sustitución de la ecuación (10) y la (8) en la (70) del último capítulo dan para E en función de r_{ab} una curva sólida análoga a la de la figura 15–1,

con un mínimo para $r_0 = 1.32$ Å y $E = -15.36$ eV. De aquí que E' sea igual a -1.76 eV. Estos valores de E' y r_0 no concuerdan muy bien con los datos experimentales, lo que indica que la ecuación (10) es demasiado simple. Sin embargo, no es éste el punto de máximo interés en el momento. Los hechos importantes son que esta ecuación conduce al enlace de los dos protones y el electrón en H_2^+, y también dan información relacionada con la naturaleza del enlace. La expresión de la energía en el estado base dada por la ecuación (10) para ψ es

$$E = \frac{e^2}{2a_0} + \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{J + K}{1 + \Delta} \tag{11}$$

donde a_0 es el radio de la primera órbita de Bohr para el átomo de hidrógeno y J, K y Δ son funciones de r_{ab}. La función Δ es positiva siempre y no nos concierne en lo que sigue. J es una función que mide la interacción culombiana del electrón en una órbita 1*s* con el núcleo *a*, mientras K la *integral de resonancia,* da la energía resultante del intercambio del electrón entre los dos núcleos. La evaluación de los términos en la ecuación (11) enseña que la contribución más importante al enlace se hace por parte de K. En consecuencia, la estabilidad del ion de la molécula de hidrógeno es debida fundamentalmente a la energía de resonancia que resulta del hecho que el electrón no está localizado en ningún núcleo, sino que oscila de manera que una parte del tiempo está en uno u otro de los núcleos.

Es de gran interés señalar que se han encontrado otras soluciones de ψ que proporcionan una aproximación a la experiencia mucho mayor que la ecuación (10). En efecto, H. M. James propuso una función de ψ que da $r_0 = 1.058$ Å y $E' = -2.786$ eV. Este valor de E' es únicamente 0.005 eV mayor que el experimental.

El examen de la distribución de la densidad electrónica en el ion H_2^+ mediante ψ obtenida en la solución exacta muestra líneas de contorno que no sólo engloban ambos núcleos, sino que también dan una concentración elevada de carga electrónica en el espacio entre ellos. Esta última concentración de carga negativa atrae los núcleos positivos, y actúa así como un medio para mantenerlos juntos.

LA MOLECULA DE HIDROGENO

Esta molécula, constituida por 2 protones y 2 electrones, se ha encontrado espectroscópicamente que posee en su estado mínimo de energía una energía de enlace de $E' = -4.745$ eV y una distancia internuclear de $r_0 = 0.740$ Å cuando la energía de los dos átomos separados se toma igual a 0. En fun-

ción de las distancias mostradas en la figura 15–3, la energía potencial de la molécula es igual que

$$U = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \tag{12}$$

y el hamiltoniano es

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + U \tag{13}$$

donde m es la masa del electrón, y ∇_1^2 y ∇_2^2 se refieren a las coordenadas de los dos electrones. Por tanto, la ecuación de onda de la molécula de hidrógeno es

$$H\psi = E\psi$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + U\right]\psi = E\psi \tag{14}$$

En la ecuación (14) ψ es la función de onda total de los dos electrones en la molécula, y E es la energía referida a los protones y a los electrones separados totalmente. El problema ahora es resolver la ecuación (14) para el

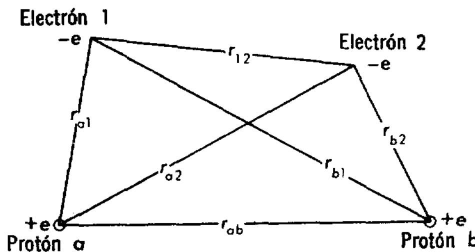


Figura 15–3. Definición de distancias para la molécula de hidrógeno.

estado base de la molécula de hidrógeno con la suposición de que una función de ψ puede construirse a partir de los orbitales 1*s* para el átomo de hidrógeno. El primer enfoque de este problema fue realizado por Heitler y London en 1927 en base a una formulación denominada el *método de enlace de valencia.* Consideremos la molécula de hidrógeno para valores grandes de r_{ab}. El sistema consistirá entonces de dos átomos de hidrógeno normales, cada uno de ellos constituido de un protón y un electrón. Supongamos que bajo estas condiciones el núcleo *a* lleva asociado con él, el electrón (1), y el núcleo *b* el electrón (2). En el primero de estos átomos podemos designar por $\psi_a(1)$ a la función de onda orbital 1*s*, en el segundo por $\psi_b(2)$, y la función de onda de los dos átomos mediante $\psi_a(1)\psi_b(2)$. Sin embargo, es posible también que en la separación el núcleo *a* pueda ir asociado con el electrón (2) y el núcleo *b* con el electrón (1). La función de onda para los dos átomos será entonces $\psi_a(2)\psi_b(1)$. Heitler y London pos-

tulaban que al juntarse los dos átomos la función de onda ψ_{VB} de la molécula es una combinación lineal de los dos productos, esto es,

$$\psi_{VB} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \tag{15}$$

El uso de la ecuación (15) para ψ en la solución de la ecuación de Schrödinger conduce a enlace entre los átomos de hidrógeno. Como en el caso del ion de la molécula de hidrógeno, el enlace se debe principalmente a la energía proveniente del intercambio de electrones entre los dos átomos, y a la concentración de carga electrónica en el espacio entre ellos. Sin embargo, la energía de enlace y la distancia de equilibrio que se obtienen para el estado base de la molécula son considerablemente mayores que los valores observados, siendo $E' = -3.14$ eV y $r_0 = 0.869$ Å.

En la formulación anterior de ψ cada electrón está asociado con un núcleo particular, y el enlace resulta cuando los electrones se aproximan entre sí. En el sentido de que la asociación de dos electrones conduce a la formación de un enlace, el enfoque de Heitler-London representa el equivalente de la mecánica cuántica del par de electrones del enlace covalente postulado por G. N. Lewis. Además, como ambos electrones en el estado base de la molécula de hidrógeno deben ocupar el mismo orbital $1s$, el principio de exclusión de Pauli exige que sus spines deben ser opuestos, esto es, uno debe ser igual a $\frac{1}{2}$ y el otro $-\frac{1}{2}$. En consecuencia el pareado electrónico para constituir un enlace covalente tiene lugar sólo entre electrones de spines opuestos.

Otro procedimiento para establecer expresiones de ψ es el *método de los orbitales moleculares* desarrollado por Hund, Mulliken, Hückel y otros. En este método el electrón de una molécula se considera que no se mueve en la esfera de un núcleo particular, sino en la de todos los núcleos presentes. De aquí que la función de onda de cada electrón dependerá de todos los núcleos presentes y la función de onda total será el producto de las funciones para los diferentes electrones involucrados en el enlace.

Consideremos primero los dos protones de la molécula de hidrógeno y uno solo de los electrones. Esta situación corresponde al caso del ion de la molécula de hidrógeno, para la cual la ecuación (10) da una función de onda razonablemente aceptable. En analogía con esta ecuación es posible escribir para la función de onda del electrón (1)

$$\psi_1 = \psi_a(1) + \psi_b(1) \tag{16}$$

Tal función de un solo electrón en una molécula se denomina *orbital molecular,* que en este caso está constituida de una combinación lineal de los orbitales atómicos. Análogamente, si consideramos ahora el electrón (2) en el campo de los dos núcleos, entonces por combinación lineal de los

orbitales atómicos tendremos para la función orbital molecular de este electrón

$$\psi_2 = \psi_a(2) + \psi_b(2) \qquad (17)$$

De aquí se sigue, a partir de las ecuaciones (16) y (17), que ψ es igual a

$$\begin{aligned}\psi_{MO} &= \psi_1\psi_2 \\ &= [\psi_a(1) + \psi_b(1)][\psi_a(2) + \psi_b(2)]\end{aligned} \qquad (18)$$

Con esta función para ψ nos da $E' = -2.68$ eV y $r_0 = 0.850$ Å para el estado base de la molécula de hidrógeno. Resultado que es algo peor al obtenido por el método de enlace de valencia.

Ambos tratamientos del enlace de valencia y orbital molecular son modificables para dar funciones de onda que proporcionen una mejor concordancia entre la teoría y la experimentación. Así James y Coolidge desarrollaron una función de onda para la molécula de hidrógeno que da valores correctos de r_0 y $E' = -4.720$ eV por evaluación de trece términos en la expresión. Ampliando los cálculos hasta 50 términos, Kolos y Roothaan fueron capaces de obtener para E' un valor prácticamente idéntico con el observado, $E' = -4.745$ eV.

DIFERENCIA ENTRE EL METODO DE ENLACE DE VALENCIA Y EL ORBITAL MOLECULAR

De los resultados anteriores puede recogerse la impresión de que el método de enlace de valencia es superior al enfoque orbital molecular. Lo cual es cierto para la molécula de hidrógeno, pero no es así siempre, cuando estos métodos se aplican a moléculas más complejas. Dependiendo de la situación presente, bien sea uno u otro método dan mejor resultado. De cualquier forma ambos métodos representan aproximaciones que dan resultados cualitativos o en el mejor de los casos semicuantitativos referentes al enlace involucrado en la formación de moléculas. Como el método orbital molecular resulta ordinariamente de menor complejidad matemática que la formulación de enlace de valencia, se utiliza más frecuentemente para el estudio de los problemas que comprenden la estructura molecular y la interacción entre moléculas.

En vista del uso amplio de estos métodos, es de interés conocer su diferencia básica. Esta se logra al comparar las ecuaciones (15) y (18) de ψ correspondientes a la molécula de hidrógeno. Si efectuamos la multiplicación en la ecuación (18), resulta

$$\psi_{MO} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) + \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2) \qquad (19)$$

Los dos primeros términos de esta ecuación son idénticos al valor de ψ_{VB}

correspondiente a la ecuación (15). En consecuencia,

$$\psi_{MO} = \psi_{VB} + \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2) \quad (20)$$

y vemos que el método orbital molecular añade al valor de ψ correspondiente al procedimiento del enlace de valencia los dos últimos términos de la ecuación (20). Estos términos corresponden a situaciones donde ambos electrones se hallan bien sobre el núcleo *a* o sobre el *b*, es decir, las estructuras $H_a^-H_b^+$ y $H_a^+H_b^-$. Estos términos, por esta razón, se denominan contribuciones iónicas a la función de onda. Como para la molécula de hidrógeno ψ_{VB} da un resultado mejor de E' que ψ_{MO}, todos los indicios son que tal forma iónica no es probable en el H_2, y por lo tanto no debería incluirse en la función de onda sobre una base igual con los dos primeros términos. Sin embargo, en otras moléculas, cuando los átomos involucrados son distintos, tales contribuciones iónicas pueden ser muy importantes, y su inclusión tiene un efecto significativo sobre los resultados obtenidos.

ORBITALES MOLECULARES DE ENLACE Y ANTIENLACE

Consideremos la combinación de dos átomos *A* y *B* para formar una molécula diatómica *AB*. Designemos por ψ_A al orbital atómico de un electrón en el átomo *A* que puede entrar en combinación, y por ψ_B el orbital atómico análogo del átomo *B*. Cuando estos dos átomos se aproximan entre sí, los dos orbitales atómicos pueden combinarse para dar un orbital molecular ψ que contiene los dos electrones. Si suponemos que ψ es una combinación lineal de los orbitales atómicos, resulta

$$\psi = \psi_A + \lambda\psi_B \quad (21)$$

donde λ es un factor matemático que expresa las contribuciones relativas de ψ_A y ψ_B en ψ. Razonamientos matemáticos enseñan que λ es igual a $\pm c$, donde ésta es una constante que depende de la naturaleza de *A* y *B*. Al hacer en la ecuación (21) $\lambda = \pm c$, obtenemos dos expresiones distintivas de ψ, es decir,

$$\psi_b = \psi_A + c\psi_B \quad (22)$$

y

$$\psi_a = \psi_A - c\psi_B \quad (23)$$

La función ψ_b representa la suma de los orbitales atómicos y conduce al enlace de los dos átomos. ψ_b es así un *orbital molecular de enlace,* y los electrones en él se denominan de enlace. Por otra parte, la función ψ_a, que corresponde a la diferencia entre los dos orbitales atómicos, nos lleva a una repulsión entre *A* y *B*. De aquí que ψ_a es un *orbital molecular de antienlace,* y los electrones se dicen de antienlace.

Para una molécula estable constituida de dos átomos, es necesario que el número de electrones presentes de enlace sea mayor que los de antienlace.

Si un electrón dado es de enlace o antienlace depende de la interacción de los orbitales atómicos. Cuando éstos se superponen de forma apreciable y conducen a una concentración de carga electrónica entre los núcleos, resulta el enlace. Pero, cuando los orbitales atómicos se repelen, no hay superposición o concentración de carga entre A y B. Entonces resulta una fuerte repulsión entre los dos núcleos, y no se produce enlace alguno.

EL ENLACE EN LAS MOLECULAS DIATOMICAS

Una molécula diatómica en la que A y B son idénticas se dice *homonuclear,* mientras que si A y B son diferentes se llama *heteronuclear.* Como ejemplos de la primera especie tenemos al H_2, O_2 y N_2; del segundo al HCl, HBr, ó HF.

Para moléculas diatómicas homonucleares $c = 1$ en las ecuaciones (22) y (23), y de aquí que ψ_A y ψ_B contribuyen igualmente a la formación tanto de orbitales moleculares de enlace como de antienlace. En tales moléculas, los orbitales moleculares se forman a partir de los correspondientes atómicos similares, esto es, los s de un átomo se combinan con los s de otro, los p con los p, etc. En la figura 15–4 se muestran los orbitales moleculares obtenidos desde los atómicos s y p. Se observará que la combinación de los orbitales s conduce tanto a orbitales moleculares de enlace como de antienlace que son simétricos en relación al eje que une los dos átomos. Los orbitales moleculares simétricos se designan por σ para el de enlace y por σ^* para el de antienlace. Para indicar los orbitales atómicos s particulares involucrados en la formación de los moleculares se emplea el simbolismo siguiente $\sigma 1s$, $\sigma 2s$ ó $\sigma^* 1s$, $\sigma^* 2s$, que muestran que $1s$, $2s$, etc., son los orbitales atómicos involucrados en la formación de los σ ó σ^*.

Si tomamos al eje de las x como el de unión de los dos átomos en la interacción orbital p, entonces la combinación de dos p_x conduce también a orbitales moleculares simétricos. Sin embargo, bajo tales condiciones, $p_y - p_y$ ó $p_z - p_z$ conducen a orbitales moleculares que no son simétricos respecto a la línea de unión A y B, como se ve en la parte (3) de la figura. Estas combinaciones disimétricas se llaman orbitales π en el caso de enlace, y π^* en la de antienlace. Aquí la simbología utilizada es $\pi 2p$, $\pi 3p$ ó $\pi^* 2p$, $\pi^* 3p$ para indicar la fuente de los orbitales p involucrados en la formación de enlaces π ó π^*.

Estas ideas de la formación de orbitales moleculares, junto con el concepto de los electrones de enlace o antienlace, pueden usarse cualitativamente para predecir qué sucede cuando los dos átomos se colocan juntos para formar moléculas diatómicas homonucleares. Consideremos primero la combinación de dos átomos de hidrógeno, cada uno de ellos con la configuración electrónica $1s^1$. Estos dos orbitales atómicos forman un estado base $\sigma(1s)^2$ que contiene dos electrones de enlace. Como un par de electrones

de enlace constituye un solo enlace covalente, la molécula formada cabe representarla como H—H.

La configuración del átomo helio es $1s^2$. Cuando dos átomos así se encuentran juntos, los orbitales que resultan dan la combinación $\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2$, es decir, dos electrones de enlace y otros dos de antienlace. Como no hay un exceso de electrones de enlace, no es posible la formación de una molécula estable de helio.

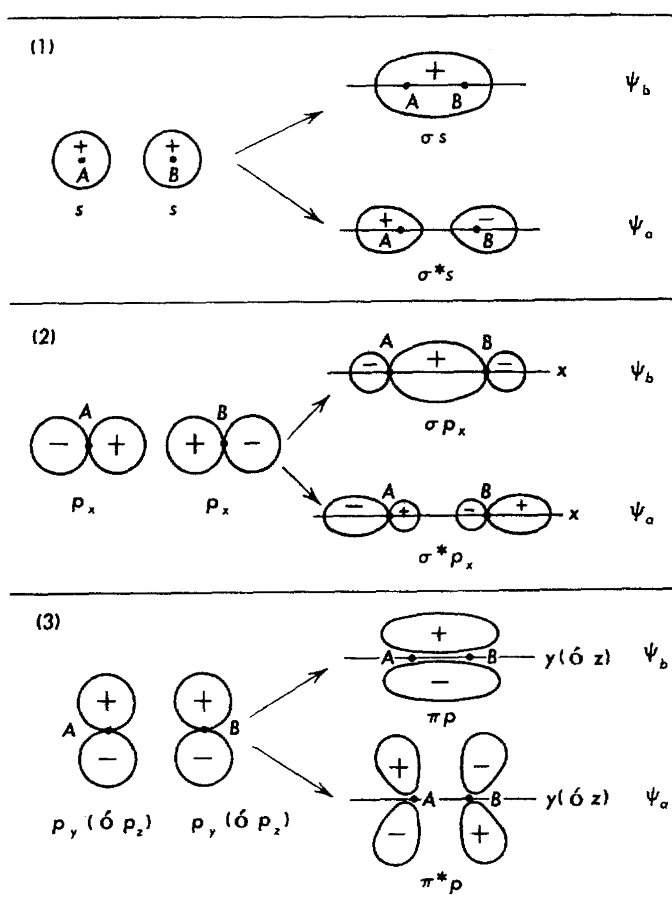


Figura 15-4. Orbitales moleculares constituidos a partir de los atómicos *s* y *p*.

La molécula de sodio, Na_2, constituye un caso más complicado de formación de un enlace simple. El átomo de sodio contiene 11 electrones con la configuración $1s^22s^22p^63s^1$. Cuando dos de tales átomos se combinan, encontramos la configuración molecular siguiente: $[\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2\sigma(2s)^2$

$\sigma^*(2s)^2\sigma(2p_x)^2\sigma^*(2p_x)^2\pi(2p_y)^2\pi^*(2p_y)^2\pi(2p_z)^2\pi^*(2p_z)^2]\sigma(3s)^2$. Se observará que para las capas cerradas los electrones de enlace se hallan contrabalanceadas por las de antienlace, y de aquí que necesitemos considerar sólo los electrones externos o de la capa de valencia. Como existen dos de éstos en el orbital $\sigma(3s)$, se forma un solo enlace entre los dos átomos de sodio.

La molécula de oxígeno representa un caso de formación de enlace doble. La configuración electrónica del átomo de oxígeno es $1s^2 2s^2 2p^4$. De los cuatro electrones p, dos se hallan en el orbital p_z, y cada uno de los restantes en los p_x y p_y. Para la formación de la molécula todos los electrones excepto los dos últimos pueden omitirse de consideración puesto que los electrones de enlace y antienlace se cancelan entre sí. Si tomamos ahora el eje x como la línea de unión de los dos átomos, los dos orbitales p_x de los átomos se combinan para formar el orbital σ, mientras que los dos p_y se unen para dar el orbital π. Cada uno de éstos posee dos electrones en el mismo. De aquí la molécula de oxígeno contiene un enlace doble: uno del tipo σ y el otro del tipo π.

Por argumentos análogos, dos átomos de nitrógeno cabe esperar que formen la molécula N_2 desde los tres orbitales atómicos $2p$ en cada átomo. Estos deberán combinarse para formar un orbital molecular σ y dos π, y por tanto la molécula debe contener un triple enlace, esto es, $N\equiv N$.

Para moléculas diatómicas heteronucleares $c \neq 1$ en las ecuaciones (22) y (23), y por tanto ψ_A y ψ_B no contribuyen de forma igual al establecimiento del orbital molecular. Además, al formar este último podemos tener también combinaciones de los orbitales atómicos s ó p para formar los σ ó σ^*. Como un ejemplo de tales moléculas señalaremos al HCl. La configuración electrónica del átomo de cloro es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, indicando que hay un solo electrón p presente con el spin no acoplado. El orbital atómico de este electrón se combina entonces con el $1s$ del átomo de hidrógeno para dar el orbital σ que tiene dos electrones y de aquí un enlace covalente.

El enlace simple en las moléculas heteronucleares difiere en un aspecto importante de los enlaces simples encontrados en las moléculas homonucleares tales como el H_2 ó el Cl_2. Puesto que en este último ψ_A y ψ_B contribuyen de igual manera a ψ, la carga electrónica que enlaza los átomos está localizada en el camino medio de estos dos. Sin embargo, en una molécula heteronuclear tal como el cloruro de hidrógeno, ψ_{Cl} contribuye más al valor de ψ que lo hace ψ_H, y como consecuencia la carga electrónica queda más próxima al cloro que al átomo de hidrógeno. Esta distribución disimétrica de la carga eléctrica entre los átomos lleva a la presencia de un momento dipolar permanente en la molécula, como veremos en el capítulo siguiente, y esto hace que el átomo de cloro resulte relativamente negativo respecto al átomo de hidrógeno. Así es como tenemos un enlace, que además de tener propiedades covalentes, posee algún carácter iónico parcial también.

LAS ELECTRONEGATIVIDADES DE LOS ATOMOS

Los químicos conocen bien el hecho de que algunos átomos en una molécula tienen una tendencia mayor de atraer electrones hacia sí que otros. La tendencia que nos ocupa se denomina *electronegatividad* del átomo.

Fue Pauling el primero en mostrar que la escala de electronegatividad de los átomos se obtiene fácilmente desde las energías de enlace. Consideremos dos átomos A y B que forman en una molécula un enlace $A—B$ de energía $\Delta H_{A\text{-}B}$. Si designamos ahora por $\Delta H_{A\text{-}A}$ y $\Delta H_{B\text{-}B}$ a las energías de enlace de $A—A$ y $B—B$, entonces cualquier diferencia, Δ, entre $\Delta H_{A\text{-}B}$ y $[(\Delta H_{A\text{-}A})(\Delta H_{B\text{-}B})]^{1/2}$ puede ser adscrita a la energía iónica del enlace $A—B$. Esta energía está relacionada con las electronegatividades de los dos átomos, x_A y x_B, mediante la expresión $\Delta = 30(x_A - x_B)^2$ cuando las energías se expresan en kilocalorías mol^{-1}. Así obtenemos

$$(x_A - x_B)^2 = \frac{\Delta H_{A\text{-}B} - [\Delta H_{A\text{-}A})(\Delta H_{B\text{-}B})]^{1/2}}{30} \tag{24}$$

desde la cual es posible hallar $(x_A - x_B)$ al introducir las energías de enlace. Finalmente se resuelve esta diferencia si suponemos un valor de la electronegatividad de uno de los elementos. Cuando x de flúor se toma igual a 4.0, las electronegatividades que siguen para algunos de los elementos restantes se muestra en la tabla 15–3.

TABLA 15–3. Electronegatividades de algunos elementos

H 2.1						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5

Existen otros dos métodos para calcular electronegatividades. Una sugestión de Mulliken conduce a la relación

$$x = \frac{I + A}{125} \tag{25}$$

donde I es el primer potencial de ionización del átomo y A es la afinidad electrónica, expresadas ambas en kilocalorías por mol. Allred y Rochow[1] dan para x la ecuación

$$x = 0.359 \frac{Z'}{r^2} + 0.744 \qquad \textbf{(26)}$$

donde Z' es la carga nuclear efectiva del átomo que atrae a los electrones y r es su radio covalente. Para un átomo A, r es la mitad de la distancia internuclear en la molécula A_2. Estas ecuaciones dan valores de x no muy distintos de los hallados en la tabla 15–3.

Como la diferencia de electronegatividad de los átomos que constituyen un enlace A—B conduce a una distribución disimétrica de la carga eléctrica entre ellos, cabe esperar que exista una relación entre el porcentaje de carácter iónico, y, del enlace y $(x_A - x_B)$. Pauling da para esta relación la ecuación

$$\log(100 - y) = 2.00 - 0.11(x_A - x_B)^2 \qquad \textbf{(27)}$$

Una expresión distinta de y es

$$y = 16(x_A - x_B) + 3.5(x_A - x_B)^2 \qquad \textbf{(28)}$$

Los valores de y obtenidos de las ecuaciones (27) y (28) frecuentemente son muy distintos.

EL ENLACE EN ALGUNAS MOLECULAS POLIATOMICAS

Las moléculas diatómicas son lineales forzosamente. Pero las poliatómicas pueden ser lineales, como N_2O y CO_2, o no lineales, como el H_2O, H_2S y NH_3. Para las primeras moléculas el ángulo entre los dos enlaces es de 180°, mientras que para la última dicho ángulo es menor de 180°, pero definido aún para una molécula dada. La formación de estas moléculas es explicable en función de términos análogos a los usados en las moléculas diatómicas.

Consideremos primero la formación de la molécula de agua. La configuración del átomo de oxígeno es $1s^2 2s^2 2p^4$, donde la distribución de los electrones p es $2p_z^2 2p_x 2p_y$. Olvidando todos los orbitales atómicos llenos, tenemos disponibles para el enlace los $2p_x$ y $2p_y$. Como lo muestra la figura 15–5, cada uno de estos orbitales atómicos puede interactuar con un orbital $1s$ del átomo de hidrógeno para formar uno molecular σ que contiene dos electrones. El resultado es así la aparición de dos enlaces O—H con un ángulo de 90° entre ellos. El ángulo de enlace observado en el agua es de 104.45°. Parte de este ensanchamiento se explica por la electronegatividad del oxígeno que es mayor a la del hidrógeno. Como resultado los

[1] Allred y Rochow, *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, 5, 264, 269 (1958).

átomos de hidrógeno desarrollan una carga positiva que conduce a la repulsión entre ellos y a un incremento en el ángulo de enlace.

La situación en el H_2S es análoga a la del agua, excepto que los orbitales de azufre comprendidos en la formación de los dos enlaces S—H son $3p_x$ y $3p_y$. El ángulo observado entre los enlaces es 92.2°, que está muy próximo al de 90° que cabe esperar.

Un razonamiento similar explica también la formación de la molécula de NH_3. El nitrógeno atómico tiene 3 electrones externos $2p$, sin acoplar, dando así la configuración $2p_x2p_y2p_z$. Los orbitales de estos electrones interactúan con los $1s$ en los tres átomos de hidrógeno para formar los σ que corresponden a los tres enlaces N—H. Puesto que los diversos orbitales p están orientados entre sí a 90° éste deberá ser también el ángulo entre los enlaces N—H. En este caso el valor observado es de 107.3°. Aquí, también parte del incremento angular se explica por la repulsión entre los átomos de hidrógeno que resulta de la diferencia de electronegatividad del nitrógeno e hidrógeno.

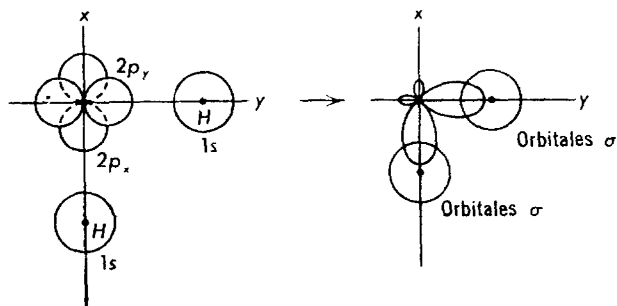


Figura 15–5. Formación de la molécula de agua.

La formación del N_2O se visualiza como una adición de un átomo de oxígeno al N≡N. En cada N_2 hay todavía dos electrones $2s$ sin reaccionar. Si uno de estos átomos tiene el spin de los electrones $2s^2$ sin acoplar y uno de los electrones se mueve hacia el orbital p, los orbitales que resultan s y p pueden interactuar con los $2p$ del oxígeno para formar un enlace doble. Así obtenemos N≡N=O. Análogamente, el desacoplamiento de los electrones $2s$ en el carbono dan un orbital s y tres p. La interacción de estos cuatro orbitales con otros cuatro p disponibles en los dos átomos de oxígeno nos lleva a la formación de una molécula de CO_2 lineal cuya estructura es O=C=O. Pero, como veremos más tarde, tales estructuras estáticas para estas moléculas no explican todas sus propiedades.

HIBRIDACION DE LOS ORBITALES ATOMICOS

La evidencia espectroscópica señala que el carbono atómico con un estado electrónico básico $1s^22s^22p^2$ tiene dos electrones sin parear. Por

tanto debería ser divalente. Pero en el $COCl_2$, CCl_4 y en los compuestos de carbono orgánicos es tetravalente.

Además los químicos orgánicos han establecido sin dejar la menor duda que en los compuestos saturados las cuatro valencias del carbono son idénticas, y que están orientados tetraédricamente en el espacio con ángulos de enlace de 109.47°.

El carbono se hace tetravalente al desacoplar los dos electrones $2s$ y promoviendo uno de ellos hacia el orbital desocupado p. Este proceso exigiría una energía de unos 65 kilocalorías por átomo gramo, pero esta energía se recupera ampliamente cuando el átomo lleve a cabo una reacción. Tal despareado y promoción no resuelve el problema porque, de los cuatro orbitales $2s2p_x2p_y2p_z$, sólo los tres p serían idénticos.

Pauling y Slater mostraron que este dilema se resuelve por la *hibridación* de los orbitales atómicos. En este proceso los orbitales atómicos de diferentes tipos se mezclan de acuerdo con las exigencias de la mecánica cuántica para producir el mismo número de idénticos *orbitales híbridos.* Ahora estamos interesados en la combinación de un orbital s y tres p, o en la *hibridación* sp^3. Supongamos que se comienza por postular que los cuatro orbitales en el carbono pueden hibridizarse para dar las cuatro funciones de onda

$$\psi_1 = k_1(a_1s + b_1p_x + c_1p_y + d_1p_z) \tag{29a}$$
$$\psi_2 = k_2(a_2s + b_2p_x + c_2p_y + d_2p_z) \tag{29b}$$
$$\psi_3 = k_3(a_3s + b_3p_x + c_3p_y + d_3p_z) \tag{29c}$$
$$\psi_4 = k_4(a_4s + b_4p_x + c_4p_y + d_4p_z) \tag{29d}$$

donde s, p_x, p_y y p_z representan las funciones de onda para los electrones respectivos. Estas ecuaciones ofrecen un número infinito de híbridos posibles. Pero, si suponemos que $a_1 = b_1 = c_1 = d_1$, argumentos de tipo matemático enseñan que todos los valores de k son iguales a $\frac{1}{2}$, y que todos los coeficientes excepto c_2, d_2, b_3, d_3, b_4 y c_4 son iguales a 1, mientras que los últimos son iguales a -1. De manera que obtenemos

$$\psi_1 = \tfrac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \tag{30a}$$
$$\psi_2 = \tfrac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \tag{30b}$$
$$\psi_3 = \tfrac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \tag{30c}$$
$$\psi_4 = \tfrac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \tag{30d}$$

Estas ecuaciones dan 4 orbitales idénticos dirigidos hacia las esquinas de un tetraedro. En consecuencia la hibridación sp^3 de los cuatro orbitales del carbón confirma la identidad entre los enlaces de los cuatro carbonos en los compuestos tales como el metano, tetracloruro de carbono, o etano, así como su disposición tetraédrica en el espacio.

HIBRIDACION sp^2

La hibridación sp^3 no explica la formación o comportamiento de los enlaces dobles en los hidrocarburos olefínicos como en caso del eteno. Para éste debemos postular la hibridación sp^2 del orbital s con los p_x y p_y en el carbono. El orbital p_z se deja sin hibridizar. Mediante un razonamiento análogo al anterior, es posible obtener 3 orbitales híbridos idénticos cuyas ecuaciones son

$$\psi_1 = (1/\sqrt{3})[s + \sqrt{2}\, p_x] \qquad \textbf{(31a)}$$
$$\psi_2 = (1/\sqrt{3})[s - (1/\sqrt{2})p_x + (\sqrt{3/2})p_y] \qquad \textbf{(31b)}$$
$$\psi_3 = (1/\sqrt{3})[s - (1/\sqrt{2})p_x - (\sqrt{3/2})p_y] \qquad \textbf{(31c)}$$

Estos orbitales quedan en el plano xy en ángulos de 120°. Los lazos del orbital p_z se proyectan por encima y debajo del plano, como nos lo muestra la figura 15–6(a).

Cuando dos de tales átomos de carbono se combinan junto con cuatro hidrógenos para formar etileno, los hidrógenos se enlazan a los orbitales *b* y *c* en el plano, mientras que los orbitales *a* de los dos átomos de carbono se combinan para formar un enlace σ a lo largo de la línea C—C de la figura 15–6(b). El segundo enlace C—C está formado de los orbitales p_z de los dos átomos y es por lo tanto un enlace π, como se muestra por los "balones" que quedan por encima y debajo del plano *xy*.

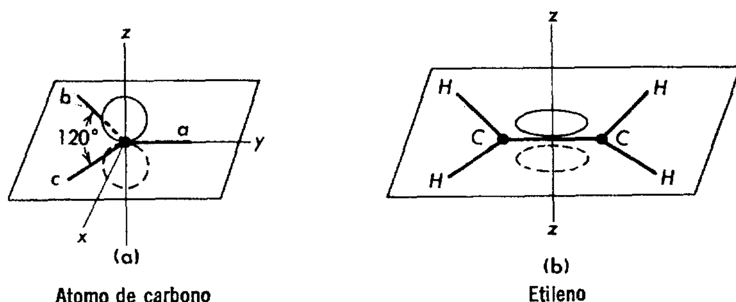


Figura 15–6. Hibridación sp^2 de los orbitales en el carbono.

Como la energía del enlace σ es mayor que la del π, se cree que es este último el que se abre cuando los compuestos olefínicos llevan a cabo una reacción en el enlace doble.

HIBRIDACION sp

La molécula de acetileno, C_2H_2 es lineal y contiene un enlace triple. Su formación se explica por la hibridación de los orbitales s y p_x en el

carbono para obtener dos híbridos cuya función ondulatoria es

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2})(s + p_x) \qquad (32a)$$
$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})(s - p_x) \qquad (32b)$$

Estos orbitales son idénticos y lineales pero se encaran en direcciones opuestas, esto es, el ángulo entre ellos es de 180°. Cuando dos átomos de carbono con tal hibridación se combinan junto con dos hidrógenos, obtenemos un enlace σ para la unión de un híbrido en cada átomo de carbono. Al mismo tiempo los hidrógenos se enlazan a los orbitales híbridos cuya cara va hacia fuera. Los dos enlaces restantes entre los carbonos resultan de la formación de los dos orbitales π por combinación de los p_y y p_z sin hibridizar correspondientes a cada carbono. Obtenemos así una molécula lineal que contiene un enlace triple constituido de un orbital σ y otros dos π.

LA ESTRUCTURA DEL BENCENO

En todas las discusiones de enlace efectuadas hasta ahora, los electrones estaban referidos a orbitales atómicos definidos, y éstos interactúan con otros electrones similares de distintos átomos para formar orbitales moleculares de localización definida. Sin embargo, este concepto de *localización* se viene abajo cuando se intenta tratar con la estructura y el comportamiento de moléculas conjugadas o aromáticas. En estos compuestos algunos de los electrones se comporta como si estuvieran *deslocalizados,* esto es, como si ellos pertenecieran a la estructura total más bien que a un átomo específico en aquélla.

Debemos limitarnos aquí a discutir el caso del benceno, puesto que constituye un ejemplo típico de conducta deslocalizada. Como se sabe bien, el benceno posee una estructura hexagonal en la cual todos los átomos de carbono e hidrógeno se hallan en un mismo plano. Los ángulos del enlace de valencia son de 120°, de lo cual se deduce que está presente la hibridación sp^2 de los orbitales del carbono, y que esta hibridación conduce a tres enlaces dobles con un orbital molecular σ y otro π en cada uno. Así llegamos a la estructura del benceno de Kekule. Sin embargo, algunos otros hechos no concuerdan con esta conclusión. Las reacciones típicas de los enlaces dobles son de adición, mientras que las reacciones comunes del benceno son de sustitución. La longitud del enlace bencénico C—C es de 1.39 Å mientras que la longitud del C=C es de 1.33 Å. Finalmente, la energía de enlace del benceno excede en más de 37 kilocalorías que la que cabría esperar de una molécula que contiene 3 enlaces C=C, otros tres C—C y 6 C—H.

La teoría orbital molecular enfoca el problema del benceno por la deslocalización de los seis electrones $2p_z$ que se supone involucrados en la

formación de tres orbitales π de los enlaces dobles. De esta manera hace que los electrones posean la propiedad extensiva a los seis carbonos presentes. Este procedimiento es análogo a la hibridación de los orbitales atómicos s y p, con excepción que ahora son seis orbitales $2p_z$ hibridizados. Por tanto, escribiremos

$$\psi = k_1\psi_1 + k_2\psi_2 + k_3\psi_3 + k_4\psi_4 + k_5\psi_5 + k_6\psi_6 \qquad \textbf{(33)}$$

En la ecuación (33) ψ es la función orbital hibridizada totalmente, las k son constantes, y las ψ_i son las funciones de onda de los orbitales atómicos para los diversos electrones $2p_z$. La solución de la ecuación (33) conduce a los seis orbitales moleculares posibles de energía diferente para los seis electrones involucrados. Para obtener la máxima estabilidad en la molécula normal de benceno, estos electrones tienen que colocarse en los tres orbitales moleculares de energía mínima. Además, cada orbital molecular debe contener dos electrones de spines opuestos. Así obtenemos 3 orbitales moleculares deslocalizados para ocupar el lugar de los orbitales π comprendidos en los enlaces dobles localizados, los cuales no actúan como enlaces dobles normales de posición definida en la molécula.

Se encuentran a partir de la ecuación (33) que la energía de los electrones deslocalizados vale

$$E = 6\,\alpha + 8\,\beta$$

donde α y β son valores de ciertas integrales. Este valor de E puede compararse con

$$E' = 6\,\alpha + 6\,\beta$$

que es la energía de los seis electrones $2p_z$ localizados en los orbitales π de los tres enlaces dobles. De aquí que la diferencia entre E y E' resulte

$$\Delta E = 2\,\beta$$

como β es negativo, vemos que la deslocalización de los electrones p conduce a un enlace más fuerte y a una molécula de benceno más estable.

El método de enlace de valencia aborda el problema del benceno de manera distinta.

Kekule y Dewar propusieron para el benceno las estructuras mostradas en la figura 15–7, que difieren entre sí solamente en la localización de los enlaces dobles. Supongamos ahora que la función de onda del benceno, ψ,

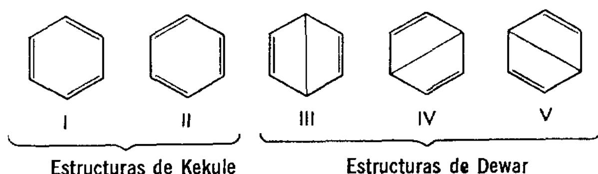


Figura 15–7. Estructuras del benceno según Kekule y Dewar.

es una combinación lineal de las de onda para las estructuras I a V. Así obtenemos

$$\psi = a_1\psi_{I} + a_2\psi_{II} + a_3\psi_{III} + a_4\psi_{IV} + a_5\psi_{V} \qquad \textbf{(34)}$$

donde las a_i son constantes. La solución de esta ecuación para el estado base del benceno nos da $a_1 = a_2$ y $a_3 = a_4 = a_5$, de aquí las estructuras de Kekule contribuye de manera igual a ψ, y lo mismo sucede con las tres estructuras de Dewar. Se encuentra también que $a_3 = 0.4341\, a_1$, las dos estructuras de Kekule constituyen un 61% de ψ y las tres de Dewar el 39%.

De la ecuación (34) se sigue que la energía total de la molécula de benceno hibridizado es

$$E_t = Q + 2.61\, J$$

donde Q y J son los valores de las integrales que aparecen en el cálculo. La energía total tanto de la estructura I como II se demuestra que es

$$E'_t = Q + 1.50\, J$$

En consecuencia,

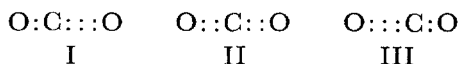
$$\Delta E_t = 1.11\, J$$

que, con valores negativos de J muestra que la combinación híbrida es más estable que la estructura de Kekule. Para este valor de ΔE_t las dos estructuras de Kekule contribuyen con el 81% y las tres de Dewar con el 19%, por lo cual las primeras son mucho más importantes que las segundas.

RESONANCIA

Una contribución fundamental de la mecánica ondulatoria a la teoría de la estructura molecular es el concepto de *resonancia* o de *intercambio.* Hemos visto ya en el caso del ion de la molécula de hidrógeno que la estabilidad se alcanzó por intercambio del electrón entre los dos protones. En la molécula de hidrógeno se alcanza mayor estabilidad cuando los electrones ligados a los átomos particulares cambiaban de lugar. Las dos configuraciones que resultan del intercambio en ambos casos no son estáticas, sino que involucran una oscilación continua de la molécula de una de éstas a la otra. La mecánica cuántica enseña que, cuando tales electrones se intercambian entre átomos, la energía de la estructura de resonancia es menor que la de la molécula sin intercambio, es decir, *que la resonancia o intercambio conduce a un incremento de la estabilidad.* Este aumento de energía de enlace que resulta de esta manera se llama *resonancia o energía de intercambio.* Esta última aparece en cualquier molécula donde los electrones puedan oscilar de una posición a otra. Como resultado de esta oscilación es posible cierto número de estructuras de resonancia, cada una de las cuales no difiere significativamente en energía total de las demás. Así hemos visto que el benceno es un híbrido de resonancia de las

5 estructuras mostradas en la figura 15–7, y esta hibridación conduce a una energía de resonancia de 37 kilocalorías por mol. Análogamente, el CO_2 cabe representarse así



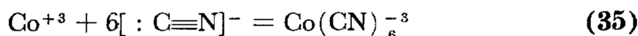
lo que da una molécula más estable por 36 kilocalorías por mol que bajo el supuesto que el CO_2 esté constituido únicamente de la estructura II, esto es, O=C=O.

Debe recalcarse que un híbrido de resonancia no es una mezcla de las estructuras postuladas. Es más bien una estructura cuya naturaleza, dentro de nuestros medios limitados de descripción, puede caracterizarse sólo en función de compuestos cuyas estructuras podemos visualizar y escribir.

COMPORTAMIENTO DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICION

Hasta aquí la discusión se ha realizado con los elementos que involucran electrones *syp* y que quedan dentro de los tres primeros períodos de la tabla. Cuando tratamos con los elementos de transición de los períodos cuarto y más elevados los electrones *d* deben utilizarse también para dar cuenta de las valencias observadas. Así, mientras que la formación del $CoCl_2$ involucra el uso de los dos electrones 4*s* del cobalto, en la formación del $CoCl_3$ debemos emplear no sólo éstos sino también un electrón 3*d*.

Otra característica notable de los elementos que tratamos es el hecho de que fácilmente forman compuestos de coordinación en los cuales aparecen iones tales como $Co(NH_3)_6^{+3}$, $Co(CN)_6^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-3}$ y $Fe(CN)_6^{-4}$, ó $Ni(CN)_4^{-2}$, $AuBr_4^{-1}$ y $CuCl_4^{-2}$. En estos iones los átomos de hierro y cobalto agrupan a su alrededor hasta seis *ligandos,* mientras que el níquel, oro y cobre tienen sólo 4. Para explicar la formación de tales iones, la teoría del enlace de valencia postula la hibridación de los orbitales *s* y *p* en los átomos centrales. Consideremos el ion $Co(CN)_6^{-3}$; que constituye un ejemplo típico de un átomo central con el número de coordinación seis. La formación del mismo se representa mediante la reacción



$$Co^{+3} + 6[:C{\equiv}N]^- = Co(CN)_6^{-3} \quad \textbf{(35)}$$

El cobalto neutro tiene una configuración electrónica exterior $3d^74s^2$ y, por lo tanto, la que correspodne al Co^{+3} será $3d^6$. Estos seis electrones *d* pueden distribuirse entre los cinco orbitales posibles de la manera que nos muestra la figura 15–8(a). Supongamos que ahora tomamos en préstamo seis electrones correspondientes a los átomos de carbono de los seis grupos CN^- y los añadimos al Co^{+3}. Este proceso hace que los grupos CN se conviertan en neutros, y el cobalto se convertirá en Co^{-3} con la distribución electrónica dada en la parte inferior de la figura 15–8(a). De aquí

resulta evidente que los seis orbitales atómicos sin llenar no son iguales. Sin embargo, en el caso de la *hibridación* d^2sp^3, es posible lograr seis orbitales híbridos idénticos dirigidos hacia los vértices de un octaedro. Estos orbitales híbridos reaccionan entonces con los de los electrones sobre los átomos de carbono en los grupos neutros CN para formar el complejo $Co(CN)_6^{-3}$, que así tiene una estructura consistente de un ion central, Co^{+3}, y seis grupos dispuestos octaédricamente a su alrededor como nos lo muestra la figura 15–9. Explicaciones análogas se aplican a otros com-

(a) hibridación d^2sp^3

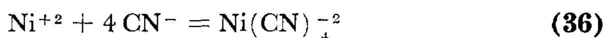
(b) hibridación dsp^2

Figura 15–8. Hibridación de los orbitales *d, s* y *p*.

Figura 15–9. Orientación octaédrica de los grupos alrededor del átomo central con el número de coordinación seis.

plejos de número de coordinación seis, donde los ligandos *B* pueden ser los mismos o algunos son diferentes.

El complejo $Ni(CN)_4^{-2}$ puede tomarse como un caso típico de un ion central con el número de coordinación cuatro. La formación de este ion es posible representarla mediante la ecuación



$$Ni^{+2} + 4\,CN^- = Ni(CN)_4^{-2} \qquad \textbf{(36)}$$

La configuración electrónica externa del Ni^{+2} es $3d^8$ como nos lo muestra la figura 15–8(b). Si tomamos en préstamo cuatro electrones desde los grupos CN^- y les añadimos a los Ni^{+2}, obtendremos Ni^{-2} y entonces resulta la configuración de la parte inferior de la figura. También aquí los orbitales son diferentes. Para hacerlos iguales es necesario recurrir a la hibridación dsp^2, con lo cual resultan cuatro orbitales idénticos dirigidos hacia las esquinas de un cuadrado plano. Estos orbitales son capaces de reaccionar con otros cuatro sin llenar en los carbonos de los cuatro CN para dar la disposición que muestra la figura 15–10. Argumentos pareci-

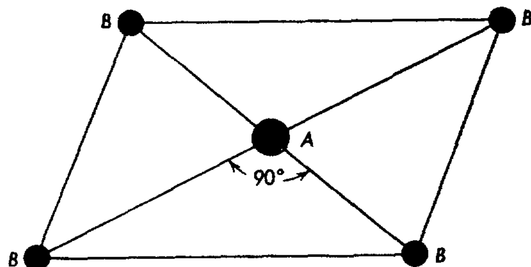


Figura 15–10. Orientación cuadrática en un plano resultante de la hibridación de los orbitales atómicos centrales.

dos se aplican a otros complejos con un número de coordinación igual a cuatro, y los ligandos *B* pueden de nuevo ser iguales o diferentes.

Junto a los mencionados antes, existen otros tipos de hibridación *dsp* que resultan en otras diversas configuraciones geométricas para los iones complejos y moléculas. En los tratados de Pauling, Coulson, Cotton y Wilkinson que se señalan al final del capítulo, es factible encontrar una discusión de aquellas configuraciones.

TEORIA DE LOS CAMPOS CRISTALINO Y LIGANTE

El tratamiento del enlace de valencia asigna la formación del ion complejo a la covalencia que surge de la hibridación de los orbitales *d*, *s* y *p* en el átomo central, e interacción de los híbridos con los orbitales en los ligantes. Por otra parte, *la teoría del campo cristalino* va hacia el lado opuesto, y trata con la formación de tales iones en función de las atracciones

puramente electrostáticas entre los ligantes y los orbitales d en el ion central.

Consideremos primero un ion complejo con un número de coordinación de seis, tal como el $Co(CN)_6^-$, que tiene la orientación octaédrica que nos muestra la figura 15–9. En este caso los ligandos están dispuestos en las direcciones de los ejes x, y, z, y de aquí que sus cargas negativas se encuentran concentradas en esos mismos sentidos. Si examinamos las formas de los cinco orbitales d como se señala en la figura 14-11 del capítulo precedente, vemos que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ tienen su carga negativa concentrada en estas direcciones, mientras que en los restantes casos se encuentra entre los ejes. Cabe esperar por lo tanto que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ de un electrón d en el ion central experimentarán una repulsión electrostática mucho mayor que la de los otros tres procedentes del campo ligante. En consecuencia, estos orbitales contribuyen menos al enlace de los ligandos al ion central, es decir, la energía de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ será mayor que la de

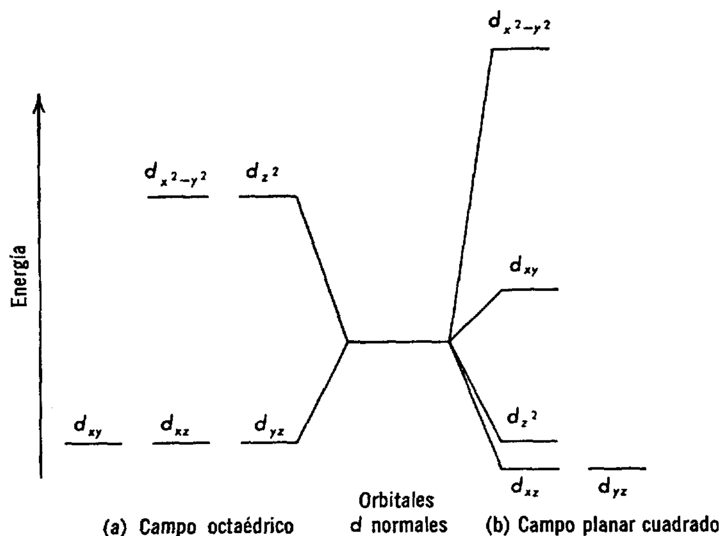


Figura 15–11. Desdoblamiento de los orbitales d en los campos ligantes.

los otros tres restantes. Los cinco orbitales sin alteración de un electrón d poseen igual energía. Además, la total debe permanecer constante. De aquí, que cuando la energía de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ se eleva por repulsión electrostática, la de los restantes debe decrecer. Obtenemos así un desdoblamiento de los orbitales d de un electrón en los dos grupos de niveles mostrados en la figura 15–11(a). En este caso, tres orbitales tienen idénticas energías que son inferiores a las originales d, y otros dos poseen otra energía igual y mayor. Este tipo de desdoblamiento de los niveles

orbitales *d* debería ocurrir en todas las ocasiones de la orientación octaédrica de los seis grupos coordenados.

En el caso de coordinación planal cuadrada de los grupos ligandos, como en el caso $Ni(CN)_4^{-2}$, el desdoblamiento de los niveles orbitales *d* esperado es el que se muestra en la figura 15–11(b). Este tipo de desdoblamiento se deduce de nuevo de los orbitales *d* y la figura 15–10, donde los ejes *x* y *y* se toman de manera que coincidan a lo largo de las diagonales del cuadrado. Aquí tenemos cuatro conjuntos de niveles, de los cuales solamente uno contiene dos orbitales idénticos.

La magnitud del desdoblamiento de nivel que tiene lugar en cada caso depende de la naturaleza de los ligandos y del ion central; para un campo ligando débil la proporción de desdoblamiento es pequeña, mientras que para uno fuerte es grande, como nos lo muestra la figura 15–12. Además, la intensidad del campo determina la forma en que los electrones *d* en el

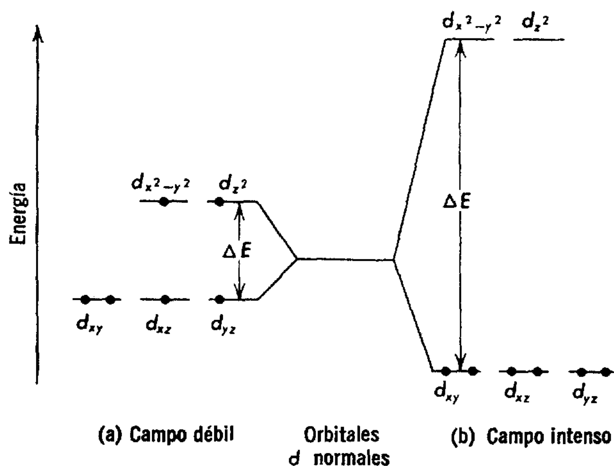


Figura 15–12. Distribución de los electrones d^6 del Co^{+3} en campos ligados octaédricos fuertes y débiles.

ion central se distribuyen entre los orbitales disponibles. Como un ejemplo, consideremos los seis electrones del Co^{+3}. Con un campo débil, donde los niveles superiores no se encuentran muy lejos de los inferiores, la distribución electrónica está dada en la figura 15–12(a). En ella cuatro de los orbitales se encuentran ocupados por electrones simples sin parear y uno con un par que posee spines opuestos. Sin embargo, en un campo ligando fuerte, los niveles de que hemos hablado se encuentran muy distantes entre sí, y en consecuencia todos los electrones se concentran en las capas inferiores, como nos lo muestra la figura 15–12(b). Obtenemos así tres orbitales *d* completamente llenos con electrones pareados y dos de ellos vacíos. Como las propiedades magnéticas de los iones complejos de Co^{+3}

dependen del número de electrones no pareados presentes, debemos esperar diferencias en la conducta magnética de aquéllos en los campos ligandos débiles y fuertes. Esto es lo que sucede en la realidad. La capacidad de la teoría del campo cristalino para explicar las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación es una de las ventajas de ésta frente al enfoque del enlace de valencia.

Sin embargo, no es posible explicar todas las propiedades de los complejos de coordinación en función de los efectos electrostáticos sólo. Los hechos muestran que tales compuestos poseen frecuentemente un carácter covalente también. Para explicar esta situación, la *teoría del campo ligando* combina el método de enlace-valencia con la teoría del campo cristalino, y trata los complejos de coordinación como un compuesto de los dos tipos de interacción orbital. Por una combinación adecuada de ambos enfoques, la teoría del campo ligando explica con mayor claridad la ligadura en tales compuestos y su conducta.

EL ENLACE METALICO

La mayoría de los metales cristalizan en redes cúbicas de cuerpo centrado, cúbicas de caras centradas, o bien en hexagonales compactas. En la primera de estas disposiciones cada átomo del metal se rodea por 14 vecinos, y en las otras dos restantes por 12. Si intentamos tratar con el enlace de tales estructuras nos encontramos inmediatamente frente al problema de la insuficiencia de electrones. Así, en el caso del litio con un solo electrón de valencia y 14 vecinos próximos, tenemos que explicar cómo este elemento se halla rodeado de tan gran número de átomos y, sin embargo, da un cristal suficientemente estable para poseer un punto de fusión de 186°C. Lo mismo sucede con otros metales.

F. Bloch en el año 1928 propuso una teoría mecánica cuántica para explicar el enlace de los átomos en los cristales metálicos. En esta *teoría de bandas* todos los electrones presentes en un átomo en niveles energéticos totalmente llenos se consideran esencialmente localizados, es decir, enlazados a los átomos a que se asocian. Por otro lado los electrones de valencia en los niveles energéticos sin llenar se consideran libres, y se mueven en un campo potencial que se extiende a todos los átomos presentes en el cristal. Los orbitales atómicos de estos electrones libres en un átomo pueden superponerse con los de otros para originar orbitales moleculares deslocalizados que producen un enlace entre todos los átomos presentes, y que se conocen con el nombre de *orbitales de conducción.*

Los niveles energéticos de los electrones en átomos aislados son discretos y generalmente bien espaciados. Pero la presencia de otros átomos en el cristal afecta a estos niveles al transformar *cada nivel* en una banda de niveles cuyo número es igual al de los átomos presentes en la totali-

dad estructural. Si este número es grande cada nivel aislado constituye prácticamente una banda continua. Además cuando el espacio entre los niveles originales y entre los átomos en el metal es grande, entonces las bandas que se originan a partir de los niveles electrónicos primitivos se encuentran separados entre sí por lagunas de energía considerables. Cuando los niveles y las distancias son pequeñas las bandas se cruzan y superponen entre sí.

Esta teoría proporciona la siguiente descripción de la estructura electrónica de un metal dado. Un metal sólido se considera que posee bandas de electrones separadas entre sí por lagunas de energía. Además, dichas bandas están a veces totalmente llenas con electrones localizados, o lo están parcialmente con electrones libres cuyos orbitales moleculares se extienden a todos los átomos del cristal. Para un metal como el sodio, estas ideas se representan en el diagrama de la figura 15–13(a). En ésta las áreas sombreadas representan las porciones de las bandas llenas de electrones, y los espacios entre aquéllas indican los vacíos energéticos que deben

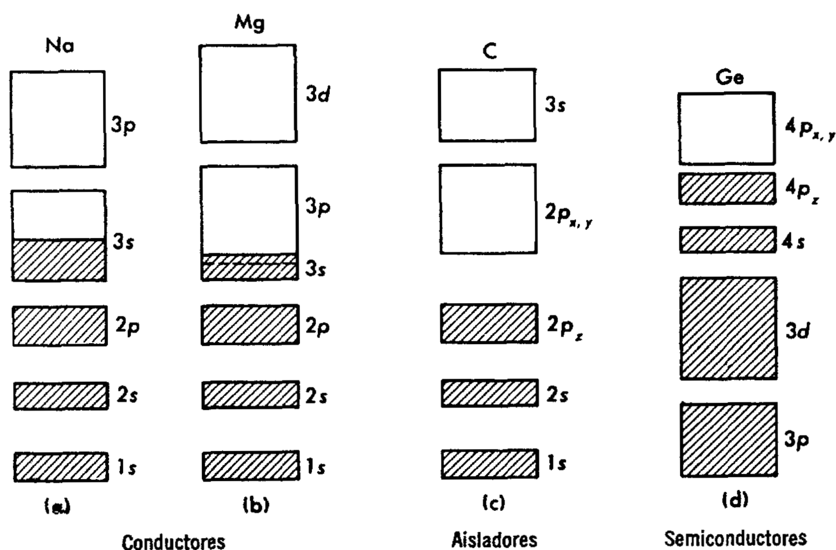


Figura 15–13. Modelos de banda de conductores, aisladores y semiconductores.

sobrepasarse para ir de una banda a otra. En el sodio todas ellas se encuentran llenas a excepción de las que contienen los electrones 3*s* y de aquí que éstos son libres para participar en la interacción delocalizada y en el enlace. Además, puesto que los electrones 3*s* son móviles, la aplicación de un potencial eléctrico a través del sodio sólido hará que pronto estos electrones se pongan en movimiento. De aquí que este elemento sea un buen *conductor* de electricidad.

La estructura de banda del diamante mostrada en la figura 15-13(c) indica que todas las bandas se hallan totalmente llenas, y que no existen electrones libres para hacer que el diamante sea conductor. Esta sustancia es por esa razón un conductor pobre de electricidad, esto es, un *aislador.* Para lograr la conducción en un aislador se necesita aplicar una diferencia de potencial suficientemente elevada para llevar electrones desde la capa superior totalmente llena, a través de la región sin energía hasta la banda vacía más baja. Cuando esto se lleva a cabo desaparecen las propiedades dieléctricas y se hace posible la conducción.

El magnesio, con su configuración externa $3s^2$ cabe esperar que se comporte como una sustancia aislante. Pero en este metal las bandas $3s$ y $3p$ se hallan lo suficientemente próximas como para superponerse, figura 15–13(b), y así obtenemos una banda parcialmente llena con electrones libres que hacen de esta sustancia un buen conductor metálico.

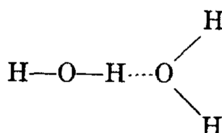
El germanio y el silicio son *semiconductores* intrínsecos, esto es, su conductividad es intermedia entre la de los aislantes y los buenos conductores eléctricos. La explicación de esta conducta se encuentra en el diagrama de bandas del germanio presente en la figura 15–13(d). La banda $4p_x$ está llena pero la situada inmediatamente encima de ella se encuentra vacía y suficientemente cerca para hacer que la laguna entre las dos sea pequeña. Por agitación térmica los electrones colocados en la banda superior adquieren la energía suficiente para sobrepasar la pequeña laguna energética y moverse dentro de la banda vacía. Una vez aquí, estos electrones se hacen móviles, e imparten algún grado de conductividad al metal.

Con frecuencia la conductividad de los semiconductores intrínsecos se mejora al añadirles impurezas como por ejemplo boro, aluminio y arsénico al germanio o silicio. Estas impurezas reducen las lagunas de energía y permiten a mayor número de electrones fluir dentro de las bandas de conducción vacías. Tales sustancias así tratadas se conocen con el nombre de *semiconductores impuros.*

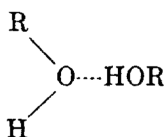
EL ENLACE DE HIDROGENO

Bajo ciertas circunstancias un átomo de hidrógeno se enlaza a otros dos en lugar de hacerlo a uno solo. Uno de estos enlaces es de carácter covalente, mientras que el segundo es considerablemente más débil y se denomina *enlace de hidrógeno.* La fortaleza de éste varía de dos a diez kcal por mol, e invariablemente presenta átomos muy electronegativos como el nitrógeno, oxígeno, o flúor. Se cree que es de carácter iónico y que se origina por la atracción electrostática entre los electrones sobre el átomo de coordinación y el núcleo diminuto positivo de hidrógeno.

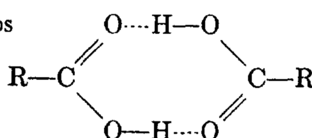
Ejemplos de enlace de hidrógeno se encuentran en el agua



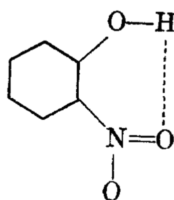
en los alcoholes



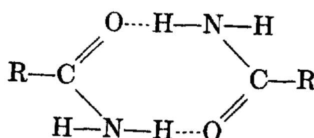
en los ácidos carboxílicos



en los nitrofenoles



y en las amidas



En los nitrofenoles el enlace de hidrógeno resulta de la formación de un segundo anillo en el cual se modifican las propiedades tanto del grupo nitro como de los oxhidrilos. Sin embargo, en los ácidos carboxílicos y amidas el enlace que nos ocupa conduce a una asociación de dos moléculas, mientras que en el agua y los alcoholes el enlace bien puede alcanzar a la totalidad de la masa.

En función del enlace de hidrógeno se comprende cómo el agua, los ácidos, los alcoholes, y las amidas son líquidos asociados, mientras que los hidrocarburos, el tetracloruro de carbono y el cloroformo no lo son. La misma explicación es válida para el fluoruro de hidrógeno, donde a consecuencia de la formación del enlace de hidrógeno entre el flúor de una molécula y el hidrógeno de otra se produce el dímero H_2F_2.

Este enlace no sólo existe en el estado líquido sino que los estudios de rayos X sobre el hielo y los ácidos carboxílicos sólidos, así como las mediciones de la densidad de vapor de estos últimos, revelan su presencia también

en las fases sólidas y de vapor. La existencia del enlace de hidrógeno en el estado líquido se muestra por el ascenso de los puntos de ebullición, calores de vaporización y viscosidades en relación a los líquidos normales correspondientes. También se ha detectado por estudios de los espectros infrarrojos. Así en el caso del éster ácido aceto-acético no existen bandas asociadas con los grupos oxhidrílicos, mientras que en otras moléculas dichas bandas se hallan desplazadas respecto de sus posiciones normales.

REFERENCIAS

1. Cartmell y Fowles, *Valency and Molecular Structure,* Butterworths Scientific Publications, Londres, 1956.
2. Cotton y Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1962.
3. C. A. Coulson, *Valence,* Oxford University Press, Nueva York, 1960.
4. W. Kauzmann, *Quantum Chemistry,* Academic Press Inc., Nueva York, 1957.
5. C. Kittel, *Elementary Solid State Physics,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1962.
6. L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond,* Cornell University Press, Ithaca, Nueva York, 1960.
7. Pauling y Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics,* McGraw-Hill Book Co., Inc., Nueva Yok, 1935.
8. Pimentel y McClellan, *The Hydrogen Bond,* W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1960.
9. K. S. Pitzer, *Quantum Chemistry,* Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, Nueva Jersey, 1953.
10. A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists,* John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961.

PROBLEMAS

1. En base a la regla del octeto mostrar las configuraciones electrónicas externas de las sustancias siguientes: (a) H_2O_2; (b) CH_3COOH; (c) H_2SO_4, y (d) $HClO_4$.

2. Mostrar las configuraciones electrónicas externas de los iones complejos siguientes: (a) $[Cu(NH_3)_4]^{++}$; (b) $[(CH_3)_4N]^+$, y (c) $[Ag(CN)_2]^-$.

3. Si el nitrógeno no puede tener más de ocho electrones en su capa de valencia, ¿cuál es la fórmula electrónica más razonable para el R_3NO, donde *R* es un grupo alquílico?

4. (a) Despreciando la repulsión, calcular la energía potencial entre un K^+ y un Cl^- separados por una distancia de 10 Å. (b) ¿Cuál es la energía potencial en kcal por mol de KCl? *Respuesta:* -33.1 kcal mol^{-1}.

5. Repítase el problema 4 para una distancia de separación de 3.14 Å.

6. Para el KCl $\rho = 0.396 \times 10^{-8}$ cm y $r_0 = 3.14$ Å. Mediante la ecuación (3), hallar la energía potencial de enlace del KCl dada en kcal por mol.

7. Para el cloruro de potasio a 25°C la constante de Madelung es 1.75, $\rho = 0.396 \times 10^{-8}$ cm, $r_0 = 3.14$ Å, $E_0 = 1.4$ kcal mol^{-1} y la energía de atracción de van der Waals es 3.9 kcal mol^{-1}. Hallar la energía de red del cristal en kcal mol^{-1}.

Respuesta: $\Delta H_c = 164.0$ kcal mol^{-1}.

8. La energía reticular del CsCl a 25°C es 151.3 kcal mol^{-1}. Para esta sustancia la constante de Madelung es 1.763, $r_0 = 3.560$ Å, $\rho = 0.424 \times 10^{-8}$ cm, y $E_0 =$ 1.0 kcal mol^{-1}. A partir de estos datos encontrar: (a) la energía de atracción de van der Waals por mol, y (b) la constante C en la ecuación (4).

9. Para el bromuro de litio(s) $\Delta H_f = -84$ kcal mol^{-1}. Además en el caso del Li $\Delta H_s = 34$ e $I = 124$ kcal mol^{-1}. Utilizando estos datos y otros necesarios que se establecen en la tabla 15–1, calcular la energía del cristal del bromuro de litio mediante el ciclo de Born-Haber. *Respuesta:* $\Delta H_c = 187$ kcal mol^{-1}.

10. Derivar mediante el ciclo de Born-Haber la expresión de ΔH_c para los cristales iónicos tales como MX, donde M es un metal divalente, y X es oxígeno, azufre, o selenio.

11. En el caso de MgO(s) $\Delta H_c = 931$ y $\Delta H_f = -145$ kcal mol^{-1}. Además para el magnesio $\Delta H_s = 34$ kcal mol^{-1}, $I_1 = 7.64$ eV e $I_2 = 15.03$ eV mientras que para el oxígeno $\Delta H_d = 118$ kcal mol^{-1}. Calcular a partir de estos datos la afinidad electrónica del oxígeno. *Respuesta:* $A = -170$ kcal mol^{-1}.

12. Para el MgS(s) $\Delta H_c = 794$ y $\Delta H_f = -81$ kcal mol^{-1}, mientras que para el S_2(g) $\Delta H_d = 132$ kcal mol^{-1}. Utilizando estos datos y aquéllos que se establecen en el problema anterior, calcular la afinidad electrónica del azufre.

13. Sugerir una explicación del hecho de que las afinidades electrónicas del O^{-2} y del S^{-2} son negativas.

14. (a) Escribir la configuración orbital molecular para una molécula formada de dos átomos de Li. (b) ¿Cuántos enlaces existen entre los dos átomos?

15. (a) Escribir la configuración orbital molecular de la combinación de dos átomos de berilio. (b) ¿Cuántos enlaces pueden existir entre los dos átomos?

16. (a) ¿Cuántos enlaces se forman en la molécula C_2? (b) ¿Cuál es la naturaleza de estos enlaces?

17. Las energías de los siguientes enlaces son

F—F	36.6 kcal mol^{-1}
Cl—Cl	58.0 " "
Cl—F	60.6 " "

si suponemos que la electronegatividad del flúor es 4.0. Calcular la del cloro.

Respuesta: $x_{Cl} = 3.3$.

18. Mediante las electronegatividades dadas en la tabla 15–3 y los datos necesarios señalados en el problema anterior, calcúlese la energía de enlace Cl—F.

19. El potencial de ionización del litio es 5.39 eV. Suponiendo que la afinidad electrónica del elemento es 0, calcúlese su electronegatividad.

20. Si tomamos para la electronegatividad del magnesio la dada en la tabla 15–3 y su primer potencial de ionización igual a 7.64 eV, calcular la afinidad electrónica del elemento.

21. (a) Calcular el porcentaje de carácter iónico en el enlace Br—F mediante la ecuación (27). (b) Repetir los cálculos utilizando la ecuación (28).

Respuesta: (a) 30%.

22. (a) Calcular el porcentaje de carácter iónico en el enlace Sr—Cl mediante la ecuación (27). (b) Repítase el cálculo utilizando la ecuación (28).

23. (a) Explicar la formación del Cl_2O. (b) ¿Qué ángulo de enlace se predice para esta molécula? El observado es de 110.8°.

24. (a) Explicar la formación del PH_3. (b) ¿Qué valores de los ángulos de enlace se predicen para esta molécula? El observado es de 93.3°.

25. (a) Explicar la formación del $SiCl_4$ en base a la hibridación sp^3. (b) ¿Cuáles son los ángulos de enlace predichos para esta molécula?

26. En la molécula CO la energía de enlace es mayor que la que cabría esperar para la ligadura C=O. ¿Cómo se explica este hecho?

27. (a) Explíquese la formación del ion complejo $Fe(CN)_6^{-3}$ en base a la hibridación *d*, *s* y *p*. (b) ¿Qué tipo de hibridación se requiere?

28. Explicar la formación del ion complejo $Fe(CN)_6^{-4}$ en base a la hibridación *d*, *s* y *p*. (b) ¿Qué tipo de hibridación se requiere?

29. (a) Explicar la formación del $AuBr_4^-$ en base a la hibridación *d*, *s* y *p*. (b) ¿Qué tipo de hibridación se requiere? (c) ¿Cuál es la orientación de los iones Br^- alrededor del átomo central?

30. Para la coordinación octaédrica, ¿cuál será la distribución de los electrones *d* en Fe^{+2} cuando el campo ligando es (a) débil, y (b) fuerte?

31. Para la coordinación octaédrica, ¿cuál será la distribución de los electrones *d* en Fe^{+3} cuando el campo ligando es (a) débil, y (b) fuerte?

32. La experiencia nos muestra que el ácido cianhídrico y el amoniaco líquidòs se encuentran enlazados por una ligadura del tipo de hidrógeno. Mostrar cómo se verificaría este tipo de enlace.

16

INVESTIGACION DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR

La composición de las moléculas se determina por análisis químico y los pesos moleculares por medición de la densidad de vapor o de alguna propiedad coligativa. Del estudio de las reacciones el químico infiere la secuencia de los átomos en la molécula, y algunas veces también su geometría. Sin embargo, estas observaciones no dan una información directa de las longitudes y ángulos de enlace, polaridad, movimientos moleculares internos y atómicos, así como otros detalles cuantitativos acerca de la molécula. Para obtener tal información, tienen que utilizarse procedimientos de carácter más refinado, cuya medida nos da más directamente las propiedades buscadas. Este capítulo concierne con la discusión de alguno de los métodos empleados con este fin y los resultados obtenidos.

LA REFRACCION MOLECULAR

En 1880 Lorenz y Lorentz demostraron que la expresión

$$R_s = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)\frac{1}{\rho} \tag{2}$$

debe ser una constante independiente de la temperatura para una sustancia dada cualquiera. En esta ecuación R_s es la *refracción específica* de la sustancia, n es el índice de refracción y ρ es la densidad de aquélla, medida a igual temperatura que n. De la ecuación (1) se obtiene la refracción molecular R_m al multiplicar R_s por el peso molecular de la sustancia M, es decir

$$R_m = R_sM = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)\frac{M}{\rho} \tag{1}$$

El índice de refracción de un medio cualquiera es la relación de la velocidad de la luz en el vacío a la de dicho medio. Se determina con instrumentos ópticos como los refractómetros de inmersión o del tipo de Pulfrich y Abbé. De esta manera el índice de refracción medido no es constante sino que se incrementa a medida que la longitud de onda disminuye. Para obtener resultados comparables es necesario utilizar luz de frecuencia fija. Con este fin es una práctica común emplear la luz amarilla de la línea D del sodio, es decir, una lámpara de vapor de sodio. Sin embargo, en los refractómetros del tipo de Abbé o de inmersión es posible utilizar luz blanca porque estos instrumentos están provistos de un prisma que elimina las interferencias de color y reduce los resultados a la luz de sodio.

La refracción molecular R_m definida por la ecuación (2) se ha demostrado que es una propiedad aditiva para una sustancia dada con tal de que todas las mediciones se hallen referidas a una longitud de onda dada de luz. En la tabla 16–1 se muestran las contribuciones de enlace y atómicas evaluadas con la luz D del sodio. La refracción molar como puede verse depende del número y naturaleza de los átomos presentes, y también del carácter del enlace. Estos valores se utilizan para comparar las refracciones calculadas con las molares observadas, y comprobar así la estructura de las moléculas.

TABLA 16–1 Contribuciones a las refracciones molares (Para la luz D del sodio)

Carbono	2.418	Oxígeno (en OH, O—)	1.525
Hidrógeno	1.100	Oxígeno (en el grupo CO, O=)	2.211
Cloro	5.967	Oxígeno (en éteres, O—)	1.643
Bromo	8.865	Anillo de 3 miembros	0.71
Yodo	13.900	Anillo de 4 miembros	0.48
Enlace doble	1.733		
Enlace triple	2.398		

Para ilustrar el cálculo de las refracciones molares podemos elegir al ácido acético como ejemplo. Para esta sustancia a 22.9°C la densidad es de 1.046 g cc^{-1}, el índice de refracción para la luz del sodio es 1.3715, y el peso molecular es 60.05 g mol^{-1}. El valor observado de la refracción molar es, por lo tanto,

$$R_m = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)\frac{M}{\rho}$$

$$= \left[\frac{(1.3715)^2 - 1}{(1.3715)^2 + 2}\right]\frac{60.05}{1.046}$$

$$= 13.303 \text{ cc mol}^{-1}$$

Podemos comparar este valor con el proveniente de la tabla 16–1 y vemos

así que la concordancia de valores es de 0.06 unidades.

$$\begin{array}{rcrcr}
2\,\mathrm{C} & = & 2 \times 2.418 & = & 4.836 \\
4\,\mathrm{H} & = & 4 \times 1.100 & = & 4.400 \\
1\,\mathrm{O}\!-\!\!- & = & 1 \times 1.525 & = & 1.525 \\
1\,\mathrm{O}\!=\!\!= & = & 1 \times 2.211 & = & \underline{2.211} \\
 & & & & 12.972\ \mathrm{cc\ mol^{-1}}
\end{array}$$

Como el índice de refracción carece de dimensiones, la refracción molar se expresa en unidades de M/ρ, es decir, de un volumen. Por tanto, R_m se expresa en centímetros cúbicos por mol.

Las refracciones molares calculadas y observadas por regla general concuerdan muy próximamente. Surgen excepciones sólo en las moléculas de cadena abierta con dobles enlaces conjugados y en ciertos sistemas de anillo, donde se presentan los fenómenos de *exaltación óptica,* y donde el valor observado es generalmente mayor que el que se calcula. Además, el principio de refracción molar se aplica no sólo a los sólidos sino también a líquidos y gases. El de éstos es ordinariamente igual que el de los líquidos correspondientes. Los sólidos se estudian mejor disolviéndolos primero en un solvente y midiendo el índice de refracción n y la densidad de la solución ρ. Entonces se deduce para la refracción molar de la solución, $R_{1,2}$.

$$R_{1,2} = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)\left(\frac{N_1M_1 + N_2M_2}{\rho}\right) \tag{3}$$

donde M_1 y M_2 son los pesos moleculares del solvente y del soluto, mientras que N_1 y N_2 son sus fracciones molares en solución. A su vez $R_{1,2}$ se halla relacionado con las refracciones molares individuales R_1 y R_2 mediante la ecuación

$$R_{1,2} = N_1R_1 + N_2R_2 \tag{4}$$

Y de aquí que cuando se conoce el valor de R_1 del solvente, es posible calcular R_2 según la ecuación (4). Así podremos comparar el valor de R_2 con los calculados de las contribuciones a la refracción molar que se señalan en la tabla 16–1. Este procedimiento resulta muy satisfactorio en la práctica.

LA POLARIZACION ELECTRICA DE LAS MOLECULAS

Cualquier molécula se compone de núcleos de carga positiva y de electrones negativos. Si una de ellas se coloca bajo un campo eléctrico entre dos placas cargadas, el campo actúa atrayendo los núcleos hacia la placa negativa y los electrones irán en dirección contraria, como lo muestra la figura 16–1(a). El resultado es una distorsión eléctrica o *polarización* de la molécula formándose un *dipolo eléctrico,* como nos muestra la figura 16–1(b), con la carga positiva en un extremo y la negativa en el otro. Esta polariza-

ción permanece en tanto se halla aplicado el campo. Cuando éste desaparece deja de subsistir la distorsión, y la molécula vuelve a su condición original. De aquí que a esta distorsión eléctrica se denomine *polarización inducida* y al dipolo eléctrico formado se denomina *dipolo inducido* a diferencia con la molécula original, donde los centros de electricidad positiva y negativa coinciden, en estos dipolos inducidos las cargas se hallan distantes entre sí. Como la molécula en su totalidad es neutra, la carga positiva de un extre-

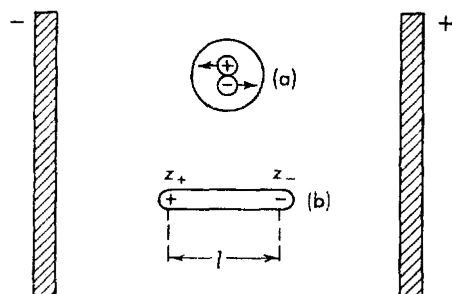


Figura 16–1. Polarización de una molécula en un campo eléctrico: (a) estado original; (b) polarizado.

mo z_+, debe ser igual y opuesta en signo a la carga negativa, z_-, del otro extremo. A este dipolo inducido debemos adscribir un momento eléctrico μ_i, que por definición vale el producto de la carga de *uno* de los extremos por la distancia, l, entre las cargas

$$\mu_i = zl \tag{5}$$

Se utiliza el subíndice i para designar que el momento del dipolo surge únicamente en un campo eléctrico. La magnitud de μ_i depende de la intensidad del campo eléctrico que actúa sobre la molécula de acuerdo con la relación

$$\mu_i = \alpha X \tag{6}$$

Donde α es una constante denominada polarizabilidad de la molécula. Clausius y Mosotti mostraron a partir de la teoría electromagnética que a su vez α se encuentra relacionada con la *constante dieléctrica D* del medio existente entre las placas por la ecuación

$$\left(\frac{D-1}{D+2}\right)\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N\alpha = P_i \tag{7}$$

En ésta, M y ρ son el peso molecular y la densidad, mientras que N es el número de Avogadro. Puesto que N y α son constantes independientes de la temperatura también lo será P_i que dependerá únicamente de la naturaleza

de las moléculas. P_i se denomina *polarización molar inducida* de la sustancia y nos da la distorsión eléctrica producida en un mol de una sustancia cuando la intensidad del campo eléctrico es la unidad. Como D no tiene dimensiones, las unidades de P_i son M/ρ, es decir, las de un volumen y se expresan en centímetros cúbicos por mol.

La constante dieléctrica es una propiedad de un medio dado. En el vacío $D = 1$, pero para otro medio cualquiera D es mayor que la unidad. La constante dieléctrica de una sustancia se determina midiendo primero la capacidad de un condensador con vacío entre las placas, C_0, y después la capacidad del mismo condensador cuando se encuentre lleno con la sustancia dada, C. Entonces deducimos que la constante dieléctrica vale

$$D = \frac{C}{C_0} \tag{8}$$

Para medir la capacidad se dispone de diversos circuitos que utilizan corrientes alternas con frecuencias de 10^6 a 10^7 ciclos por segundo.

Una vez determinada la constante dieléctrica y la densidad de una sustancia se calcula la polarización molar mediante la ecuación (7). Si se procede así encontramos que las sustancias como el oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno y metano poseen valores constantes e independientes de la temperatura. Además, en el caso del cloruro de hidrógeno, cloroformo, nitrobenceno y cloruro de metilo, la polarización molar varía y disminuye a medida que la temperatura asciende. La explicación de esta conducta anómala es de gran importancia en los estudios de la estructura molecular.

MOMENTOS DE DIPOLO PERMANENTES

Para dar cuenta de la variación de la polarización molar de ciertas sustancias con la temperatura, Peter Debye sugirió en 1912 que tales moléculas poseen un momento dipolar *permanente* propio. Este momento surge del hecho de que en algunas moléculas los centros de electricidad positiva y negativa no coinciden. Como resultado aparece un dipolo permanente cuyo momento μ es de magnitud zl, siendo l la distancia que separa los centros de carga positiva y negativa. Fuera de un campo eléctrico, los dipolos permanentes de las diversas moléculas en un estado de agregación quedarán, a causa de la agitación térmica, orientados más o menos al azar en el espacio. Sin embargo, cuando se establece un campo eléctrico, aparecen dos efectos modificantes. El primero de ellos tiende a hacer que por el efecto del campo eléctrico los dipolos giren y se orienten en la dirección de aquél; el segundo efecto produce cierta polarización en las moléculas. En el caso de que éstas estuvieran perfectamente estacionarias, el efecto de orientación del campo eléctrico produciría un alineamiento de los dipolos en un ángulo de 180°

respecto a la dirección del campo y de 90° respecto a las placas del condensador. La alineación perfecta se encuentra modificada por la agitación térmica de las moléculas, y de aquí que la orientación resultante conducirá a alguna posición intermedia entre la original del dipolo en el espacio y la final, como nos lo muestra la figura 16–2, donde (a) da la orientación inicial de la molécula con el dipolo permanente, y (b) la que resulta del efecto del campo aplicado.

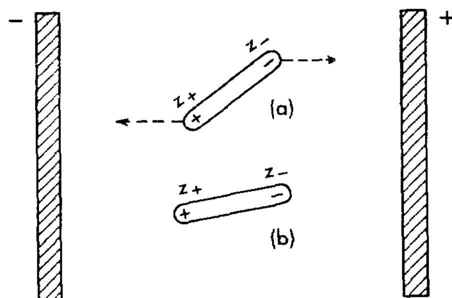


Figura 16–2. Polarización de una molécula con dipolo permanente: (a) estado original; (b) posición orientada y polarizada.

En ausencia de un momento de dipolo permanente en una molécula, la polarización calculada mediante la ecuación (7) nos da únicamente la molar inducida P_i. Por otra parte, cuando el momento dipolar se encuentra presente, esta cantidad mide no sólo la polarización inducida, sino también la *de orientación molar* P_0. Por tanto, la *polarización molar total* P_t es

$$P_t = \left(\frac{D-1}{D+2}\right)\frac{M}{\rho} = P_i + P_o \tag{9}$$

De igual forma que antes, la polarización molar inducida está dada por la ecuación de Clausius-Mosotti, es decir, $P_i = 4/3\pi N\alpha$. Debye demostró que la polarización de orientación P_0 debe ser igual que

$$P_o = \frac{4}{3}\pi N\left(\frac{\mu^2}{3\,kT}\right) \tag{10}$$

donde μ es el *momento dipolar permanente* de la molécula, k es la constante de los gases por molécula, es decir, R/N, y T es la temperatura. Al reemplazar estos valores de P_0 y P_i en la ecuación (9), la polarización molar total se hace igual que

$$P_t = \left(\frac{D-1}{D+2}\right)\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N\alpha + \frac{4}{3}\pi N\left(\frac{\mu^2}{3\,kT}\right) \tag{11}$$

En la ecuación (11) el primer término de la derecha es una constante que podemos representar por A. En el segundo son constantes todas las cantidades salvo T, y de aquí que este término se escribe B/T. Con estas sustituciones la ecuación (11) adquiere la forma

$$P_t = \left(\frac{D-1}{D+2}\right)\frac{M}{\rho} = A + \frac{B}{T} \tag{12}$$

que nos muestra que *para las moléculas con dipolos permanentes la polari-*

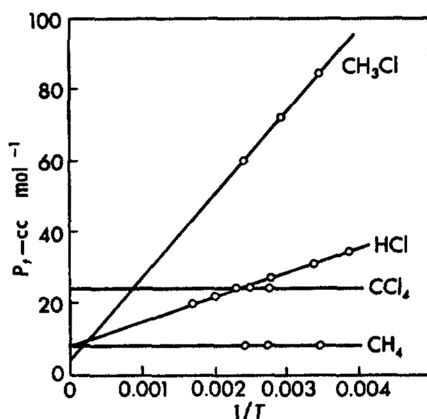


Figura 16–3. Variación de la polarización total con la temperatura para compuestos polares y no polares.

zación molar total P_t debe variar linealmente con $1/T$. Además, la pendiente de una gráfica de P_t contra $1/T$ debe ser igual que

$$B = \frac{4\pi N\mu^2}{9k} \tag{13}$$

desde la cual, al colocar los valores de N y k, se convierte en

$$\mu = 0.0128\sqrt{B} \times 10^{-18} \tag{14}$$

Por lo tanto, al graficar P_t contra $1/T$ y hallar la pendiente B de la gráfica lineal, es posible calcular μ a partir de la ecuación (14) y, por lo tanto, deducimos el momento dipolar permanente de la molécula en cuestión.

La teoría de Debye de los momentos de dipolo permanentes se encuentra confirmada por los datos experimentales. La figura 16–3 nos da las gráficas de P_t contra $1/T$ en el caso del cloruro de hidrógeno y del cloruro de metilo que nos muestran una relación lineal entre aquellas variables, y por lo tanto dichas sustancias deben poseer momentos dipolares permanentes. Sin embargo, como las polarizaciones molares del metano y tetracloruro de carbono son independientes de la temperatura, no existen momentos de dipolo per-

sentes en estas sustancias y toda la polarización eléctrica se debe, por lo tanto, a la inducción.

Aquellas moléculas que poseen momentos dipolares permanentes se dice que son *polares* y las que no los poseen se denominan *no polares*. Las unidades de los momentos de dipolo son las de una carga electrónica multiplicada por una distancia. Como la carga electrónica es del orden de 10^{-10} unidades electrostáticas y las distancias moleculares son del orden de 10^{-8} cm, los momentos de dipolo de las moléculas tendrán una magnitud de $10^{-10} \times 10^{-8} = 10^{-18}$. A la cantidad 10^{-18} se le denomina *unidad de Debye* y se designa con el símbolo D, así podemos decir que un momento dipolar es de 1.6×10^{-18}, bien, 1.6 D.

DETERMINACION DE LOS MOMENTOS DIPOLARES

La ecuación (11) es aplicable fundamentalmente a gases y vapores. Para tales sustancias todo lo que precisamos hacer es medir las constantes dieléctricas y las densidades a diversas temperaturas, calcular P_t y graficar estos valores contra $1/T$. Si en la gráfica se observa una independencia de la temperatura, la sustancia no tiene un momento dipolar permanente; en caso contrario, sí lo posee y μ se evalúa a partir de la pendiente de la ecuación (14).

Con sustancias no gaseosas, o que no son fáciles de convertir en gas, se utiliza otro procedimiento. En este caso se preparan primero diversas soluciones diluidas de la sustancia que se investiga, en un solvente *nopolar* tal como el benceno, tetracloruro de carbono o disulfuro de carbono y se miden las constantes dieléctricas y densidades de aquéllas a diversas temperaturas. A continuación se calcula la polarización molar de las soluciones a cada temperatura, $P_{1,2}$, según la relación

$$P_{1,2} = \left(\frac{D-1}{D+2}\right)\left(\frac{N_1M_1 + N_2M_2}{\rho}\right) \tag{15}$$

donde N_1 y N_2 son las fracciones molares del solvente y soluto en la solución, M_1 y M_2 son los pesos moleculares respectivos, y ρ es la densidad de la solución. A partir de $P_{1,2}$, que está definida también por la relación,

$$P_{1,2} = N_1P_1 + N_2P_2 \tag{16}$$

donde P_1 y P_2 son las polarizaciones molares del solvente y soluto, se calcula P_2 conociendo N_1, N_2 y P_1. Si los valores de P_2 así determinados son constantes para cada temperatura y distintas concentraciones, P_2 es la polarización molar del soluto puro. Sin embargo, si este valor depende de la concentración por causa del solvente, entonces P_2 debe graficarse contra N_2 y se extrapola la curva para $N_2 = 0$ a fin de hallar el valor de P_2 libre de la

influencia del solvente. Finalmente, los valores de P_2 obtenidos de esta manera a diferentes temperaturas se grafican contra $1/T$ y se encuentra μ a partir de la pendiente de igual forma que en el caso de los gases.

También existen otros procedimientos que quedan fuera de nuestro propósito y alguno de cuyos resultados se muestran en la tabla 16–2.

TABLA 16–2. Momento dipolar de varias moléculas
(En unidades de Debye)

Moléculas inorgánicas	μ	Moléculas orgánicas	μ
H_2, Cl_2, Br_2, I_2, N_2	0	CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2	0
CO_2, CS_2, $SnCl_4$, SnI_4	0	CCl_4, CBr_4	0
HCl	1.03	C_6H_6, naftaleno, difenil	0
HBr	0.78	CH_3Cl	1.86
HI	0.38	CH_3Br	1.80
H_2O	1.84	C_2H_5Br	2.03
HCN	2.93	CH_3OH	1.70
NH_3	1.46	CH_3NH_2	1.24
SO_2	1.63	CH_3COOH	1.74
N_2O	0.17	*p*-diclorobenceno	0
CO	0.12	*m*-diclorobenceno	1.72
PH_3	0.55	*o*-diclorobenceno	2.50
PCl_3	0.78	*p*-cloronitrobenceno	2.83
$AsCl_3$	1.59	*m*-cloronitrobenceno	3.73
$AgClO_4$	4.7	*o*-cloronitrobenceno	4.64

ESTRUCTURA MOLECULAR Y MOMENTOS DIPOLARES

La ausencia de un momento de dipolo en diversas moléculas como el hidrógeno, cloro y nitrógeno indican que el par de electrones que enlaza los átomos se encuentra equidistante entre los constituyentes de la molécula; si no fuera así existiría un momento dipolar. En las moléculas lineales como el dióxido de carbono y de azufre, aunque los pares de electrones no se hallan equidistantes de los átomos, el momento eléctrico de un lado de la molécula contrabalancea el opuesto y el resultado neto es cero. Iguales consideraciones se aplican también con el cloruro de estaño, tetracloruro de carbono e hidrocarburos parafínicos saturados y no saturados. En las moléculas aromáticas como el benceno, naftaleno, y difenilo la ausencia del momento neto de dipolo es explicable en base a la estructura plana de aquellos compuestos. Por otra parte la presencia de un momento dipolar en los haluros de hidrógeno y monóxido de carbono se halla relacionado con la distribución no equidistante de los pares electrónicos entre los dos átomos. Con gran probabilidad este par se halla más próximo de los halógenos y del oxígeno

que respecto al hidrógeno o carbono. Análogamente se explica la aparición de los momentos en los haluros alcalinos, nitrilos, aminas y alcoholes.

El hecho de que el agua y el dióxido de azufre posean momentos dipolares considerables demuestra que esas moléculas no son lineales. Si postulamos que los dos hidrógenos en el agua y los dos oxígenos en el dióxido de azufre quedan del mismo lado del átomo central, no existirá tendencia por parte de los momentos a cancelarse entre sí, resultando un momento considerable. Los cálculos cualitativos indican que éste es el único procedimiento que explica los momentos dipolares existentes. De igual forma en el caso del amoniaco su momento se explica en base a la estructura piramidal en la cual el nitrógeno se sitúa en el vértice de la pirámide y los hidrógenos quedan en los otros tres.

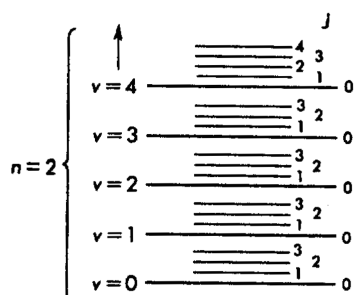
Es interesante observar que en el caso del *p*-diclorobenceno, donde los cloros se encuentran en los extremos opuestos del anillo bencénico, el momento dipolar es cero, y por tanto existe una simetría eléctrica. Pero cuando la sustitución del segundo cloro se lleva a cabo en la posición meta u orto, se destruye la simetría y aparece el dipolo. Aún más, el dipolo es tanto mayor cuanto más grande es la asimetría como se observa al comparar los valores de μ de los *m*- y *o*-diclorobencenos. Por otro lado, cuando los dos sustituyentes del anillo bencénico son diferentes como en el cloronitrobenceno, existen momentos dipolares en las tres formas, pero la forma para tiene el valor mínimo que se incrementa sucesivamente con la sustitución meta y orto respectivamente.

ESPECTROS MOLECULARES

De igual forma que el estudio de los espectros atómicos ha resultado útil para aclarar la estructura de los átomos, también los espectros emitidos por las moléculas de gas han proporcionado una valiosa información de las estructuras de las moléculas. Así como los átomos emiten espectros *de líneas,* las moléculas de un gas cuando se excitan producen uno de *banda* cuya resolución revela que está constituido de muchas líneas muy próximas entre sí, cuya clasificación es difícil y tediosa. Esta labor se ha hecho en la mayoría de las moléculas diatómicas y muchas poliatómicas obteniéndose una visión clara de lo que acontece dentro de las mismas.

Se reconocen tres tipos de espectros moleculares, que son, (a) *espectros de rotación,* (b) *espectros de vibración-rotación,* y (c) *espectros de banda electrónica.* Para apreciar el origen de éstos se requiere comprender la energía de niveles en una molécula. Con este propósito consideremos una molécula diatómica *AB* que consta de dos núcleos correspondientes a los átomos *A* y *B* acompañados por sus respectivos electrones. Como en los átomos constituyentes, los diversos electrones pueden situarse en cierto número de niveles energéticos tales que por excitación un electrón puede saltar de uno

de ellos a otro. Una vez excitado, el electrón que regresa a su posición original emite una línea espectral de frecuencia determinada por la diferencia de energía de los dos niveles y por la relación cuantizada de Bohr. La variación de energía de una molécula tiene lugar no sólo por el mecanismo señalado sino también por la vibración de los núcleos entre sí, y por el giro molecular como un conjunto. Estos movimientos están cuantizados y se superponen al cinético. Desde el punto de vista de las bandas espectrales el último movimiento puede descartarse, pero los otros dos no. La incidencia de la vibración y rotación cuantizadas asociadas con los niveles electrónicos conduce al modelo esquematizado de los niveles de energía de una molécula que se muestra en la figura 16–4. El grupo de niveles representado por $n = 1$ corresponde al nivel electrónico de energía mínima de la molécu-



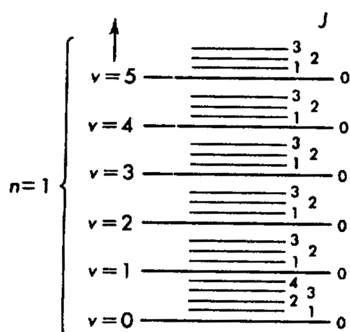


Figura 16–4. Niveles de energía molecular (esquema)

la. Análogamente, el grupo $n = 2$ es el siguiente en energía. Cada uno de estos niveles se halla subdidivido en subcapas *vibracionales* designadas por los números cuánticos de vibración v en el lado izquierdo. A su vez, asociadas a estas subcapas se encuentran los niveles cuánticos *rotacionales,* cuya energía está determinada por los números J que se presentan en el lado derecho. De una manera parecida cada nivel electrónico más elevado de una molécula consiste de otros vibracionales y rotacionales de la forma mostrada en la figura 16–4, y que quedan en la secuencia por encima de los $n = 2$.

De esta descripción es evidente que la energía requerida para la excitación de las diversas emisiones será mínima en el caso de la rotación, aumentando en el caso de la vibración y finalmente en la transferencia electrónica. Si las energías de excitación se mantienen adecuadamente bajas, es posible producir sólo transiciones de un nivel cuántico rotacional a otro rotacional y entonces la apariencia es la de un *espectro rotacional únicamente.* Como las energías involucradas son pequeñas, estos espectros aparecen en el extremo del infrarrojo. Por otra parte, cuando las energías de excitación son suficientemente altas para causar transiciones de nivel vibracional dentro del electrónico se observan emisiones que corresponden a cambios en los números cuánticos de vibración. Además, como un cambio en los niveles de vibración involucra también alteración en los de rotación, el resultado final es un espectro de vibración donde cada línea va acompañada por una estructura fina de rotación. Así obtenemos un *espectro de rotación-vibración* de una molécula localizado generalmente cerca del infrarrojo, es decir, en las longitudes de onda de 1 a 50 μ.[1] Finalmente con energías aún más elevadas pueden tener lugar transiciones electrónicas que están acompañadas de cambios en el nivel vibracional, y cada uno de éstos, a su vez, de una estructura fina rotacional. Entonces el espectro es una *banda electrónica* constituida por líneas debidas a las transiciones electrónicas, de vibración y rotación. Como ordinariamente tiene lugar más de una excitación electrónica, el espectro total consta de un *sistema de bandas* constituido por las electrónicas individuales, cada una de las cuales va acompañada de sus líneas propias de vibración y rotación. Las banuas electrónicas se encuentran en los intervalos espectrales visibles y ultravioleta.

ESPECTROS DE ROTACION

Los espectros de rotación pura se presentan únicamente por las moléculas que poseen un momento dipolar permanente para interaccionar con la radiación electromagnética excitante. Esto quiere decir que sólo las moléculas con $\mu \neq 0$ de la tabla 16–2 darán espectros de rotación en el extremo infrarrojo, mientras que aquéllas con $\mu = 0$ no lo darán.

El espectro rotacional de una molécula *diatómica* se explica al considerarla en primera aproximación como un rotador rígido, esto es, un par de pesos de gimnasia cuya línea de unión de centros por un enlace iguala en longitud la distancia r_0 entre los dos núcleos. La mecánica ondulatoria enseña que la energía E_J de tal rotador en un nivel rotacional dado J está dado por

$$E_J = \left(\frac{h^2}{8\,\pi^2 I}\right) J(J + 1) \tag{17}$$

[1] $1\ \mu = 10^{-4}$ cm = 10,000 Å.

En esta ecuación h es la constante de Planck, mientras que I es *el momento de inercia* de la molécula dada en función de las dos masas atómicas m_1 y m_2 y la distancia internuclear r_0 por la relación

$$I = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right) r_0^2 \tag{18}$$

J toma los valores enteros de 0, 1, 2, 3, etc. Para una transición desde un nivel rotacional de número cuántico J' a otro superior J, la diferencia de energía será

$$\Delta E_r = E_J - E_{J'} = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right) [J(J+1) - J'(J'+1)] \tag{19}$$

Las transiciones de rotación se hallan restringidas a los cambios en J que corresponde a $\Delta J = J - J' = 1$. Al colocar esta condición en la ecuación (19), obtenemos

$$\Delta E_r = h\nu = \left(\frac{2h^2}{8\pi^2 I}\right) J \tag{20}$$

y de aquí

$$\nu = \left(\frac{h}{4\pi^2 I}\right) J \tag{21}$$

Aquí los valores de J comienzan con $J = 1$.

Como la cantidad en el paréntesis es una constante para una molécula dada, la ecuación (21) enseña que el espectro rotacional consiste de un número de líneas igualmente espaciadas de frecuencias que se hallan determinadas por J. De aquí, al determinar las frecuencias de las líneas que corresponden a diversos valores de J en el espectro de rotación puro de una molécula, el momento de inercia se obtiene mediante la ecuación (21) y de éste la distancia internuclear de los átomos r_0 mediante la ecuación (18).

Las moléculas poliatómicas lineales como el H—C≡N ó H—C≡C—Cl también tienen sólo un momento de inercia. Para éstos, las ecuaciones (17), (20) y (21) son válidas y se utilizan para hallar I. Sin embargo, como I involucra ahora diversas distancias interatómicas, éstas no se obtienen a partir de uno de los momentos de inercia medidos. Es posible recurrir a la sustitución isotópica para tales compuestos. Así, de un estudio del HCN y DNC se obtienen dos momentos de inercia. Si suponemos que cada sustitución no altera las distancias de enlace, se pueden obtener éstas a partir de los dos momentos observados.

Las moléculas no lineales poseen tres momentos de inercia, dos de los cuales pueden ser idénticos bajo ciertas circunstancias. Estos tres momentos corresponden a ciertas rotaciones respectivas de la molécula como un conjunto alrededor de una terna de ejes x, y y z que pasa por el centro de gravedad de la molécula. Tales moléculas requieren de nuevo un análisis

especial más elaborado a fin de obtener los momentos y longitudes de enlace de los espectros rotacionales.

Aunque los espectros de rotación ofrecen el medio más simple de deducir los momentos de inercia de las moléculas, las dificultades técnicas en el estudio del infrarrojo disminuyen la seguridad del procedimiento, por esta razón esta magnitud se deduce más usualmente de otros tipos de espectros que se miden más adecuadamente y con mejor precisión, o bien se recurre a la espectroscopía de microondas.

ESPECTROSCOPIA DE MICROONDAS

En el trabajo infrarrojo la fuente de energía es un filamento o barra caliente que suministra la radiación monocromática, la cual pasa por un prisma que dispersa la luz y permite la selección de una banda estrecha de una longitud de onda deseada para transmitirla por la sustancia problema. Esta intensidad luminosa se mide entonces mediante un termopar y se compara con la de un haz incidente. Por otra parte, en la espectroscopía de microondas se emplea un oscilador controlado electrónicamente para producir energía electromagnética monocromática de una frecuencia variable que corresponde a una longitud de onda de 0.1 hasta algunos centímetros. Como las energías de estas longitudes de onda son las mismas que las transiciones rotacionales moleculares, se emplean para medir éstas. El procedimiento usual es el de hacer pasar la energía monocromática por una muestra de gas de la sustancia bajo investigación, y medir después la intensidad de la radiación transmitida con un receptor electrónico y un oscilógrafo de rayos catódicos. Al variar la frecuencia del oscilador y observar la intensidad de los haces transmitidos, es posible obtener datos con los cuales se calculan los momentos de inercia y las distancias internucleares.

Este procedimiento es aplicable sólo a las moléculas que tienen momentos dipolares permanentes. Comparado con las mediciones infrarrojas, su precisión es muy grande y es del orden de ± 0.001 Å en r_0. El método se utiliza también en la identificación y análisis de sustancias que pueden gasificarse. Véase para detalles el libro de Gordy, Smith y Trambarulo.[2]

ESPECTROS DE ROTACION-VIBRACION

Esta clase de espectros se presenta en las moléculas diatómicas con momentos de dipolo permanente, es decir, moléculas diatómicas heteronucleares, y poliatómicas con o sin momentos de dipolo permanente. Las moléculas diatómicas homonucleares, tales como O_2, N_2 ó Cl_2 no tienen dipolos permanentes y no presentan espectros de rotación-vibración. Por otra parte,

[2] Gordy, Smith y Trambarulo, *Microwave Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1953.

la radiación excitante induce a veces un momento dipolar de oscilación en moléculas poliatómicas que no tienen un momento dipolar permanente propio, y por lo tanto pueden llevar a cabo transiciones de rotación-vibración. La figura 16–5 muestra un espectro de rotación-vibración correspondiente al HBr.

En primera aproximación el movimiento vibratorio de los núcleos de una molécula diatómica se puede representar como la vibración de un *oscilador armónico simple;* es decir, de un oscilador en el cual la fuerza

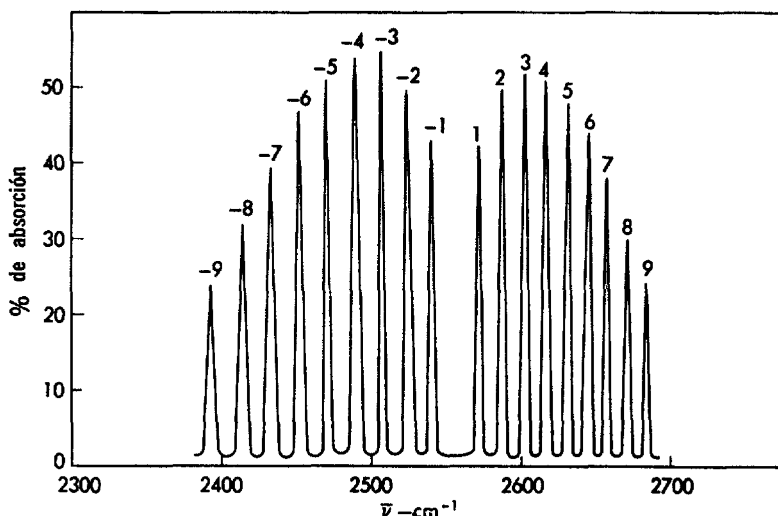


Figura 16–5. Espectro de rotación-vibración del HBr para la transición $v' = 0$ a $v = 1$.

restauradora es proporcional al desplazamiento de conformidad con la ley de Hooke. La energía de vibración E_v de este oscilador, de acuerdo con la mecánica ondulatoria se halla relacionada con la frecuencia fundamental de vibración ν_0 según

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \qquad (22)$$

Aquí v es el *número cuántico de vibración,* que puede tomar los valores 0, 1, 2, etc. La ecuación (22) enseña que tal oscilador tiene en su estado de vibración mínima, cuando $v = 0$, la energía $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0$. Esta energía residual, llamada de *punto cero* del oscilador no se elimina incluso aunque la molécula se enfríe hasta 0°K. Para una transición vibracional desde un nivel cuyo número cuántico es v' a otro v la energía absorbida está dada por

$$\Delta E_v = E_v - E_{v'} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(v' + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 = (v - v')h\nu_0 \qquad (23)$$

A estas transiciones se superponen cambios de energía rotacional que aumentan o disminuyen a la energía dada por la ecuación (23) aquélla dada por la ecuación (20). El cambio de energía resultante es, por lo tanto,

$$\Delta E = \Delta E_v \pm \Delta E_r$$

$$\Delta E = h\nu = (v - v')h\nu_0 \pm \left(\frac{h^2}{4\,\pi^2 I}\right) J \tag{24}$$

y por lo tanto,

$$\nu = (v - v')\nu_0 \pm \left(\frac{h}{4\,\pi^2 I}\right) J$$

$$= \Delta v \nu_0 \pm \left(\frac{h}{4\,\pi^2 I}\right) J \tag{25}$$

donde $\Delta v = v - v'$.

De acuerdo con la ecuación (25) el aspecto del espectro de rotación-vibración será el siguiente: En vez de obtener una línea simple que corresponde a la transición vibracional Δv, aquélla se hallará ausente y en su lugar aparece un par de líneas una a cada lado del lugar que cabría esperar para la primera según el valor de J, correspondientes al signo más y menos de la ecuación (25). Como este par resulta para cualquier valor posible de J, el espectro para un Δv particular poseerá un espacio en blanco flanqueado en ambos lados por las líneas finas de estructura rotacional como nos muestra la figura 16-6. Como se obtiene una unidad, como en la figura 16-6, en cada cambio posible de número cuántico de vibración, el espectro total de rotación-vibración se compone de cierto número de unidades.

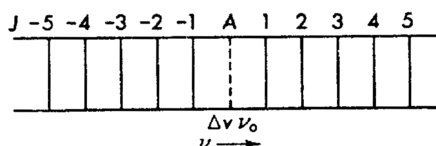


Figura 16–6. Diagrama esquemático del espectro de rotación-vibración.

Las bandas que corresponden a $v' = 0$ y $v = 1, 2,$ etc., se denominan *fundamental, primera armónica, segunda armónica,* etc. Disponiendo en la banda fundamental la frecuencia que corresponde a la línea de vibración ausente, es decir, la posición A de la figura 16–6, se obtiene directamente ν_0. Análogamente se deducen también los armónicos primero, segundo, etc. Estos se pueden utilizar entonces para comprobar el valor de ν_0 que es la frecuencia fundamental de vibración de la molécula. Conocidas las frecuencias de las líneas para diversos valores de J, esto permite el cálculo de los momentos de inercia mediante la ecuación (25), y de aquí, a su vez, la distancia internuclear r_0. De esta manera es posible obtener desde los espectros

de rotación-vibración la frecuencia de vibración fundamental de la molécula, el momento de inercia, y la distancia de separación de los núcleos.

La ecuación (25) predice un espacio constante de las líneas de rotación-vibración. En realidad los espacios observados son variables debido a las complicaciones que se mencionarán más tarde. En la tabla 16–3 se dan las frecuencias medidas en números de onda $\nu_{obs.}$, de algunas líneas en la banda de rotación-vibración fundamental del HCl, y también una comparación de éstas con las frecuencias calculadas para esta sustancia mediante la ecuación (25), $\nu_{calc.}$. La concordancia entre estos dos conjuntos de valores de ν es bastante buena cuando J es bajo pero, al crecer éste, dicha concordancia no es buena. Además, el espacio entre las líneas disminuye al aumentar el valor de J, y no es el mismo para valores positivos y negativos de éste.

TABLA 16–3. Espectro de rotación-vibración del HCl para la transición de $\bar{v}' = 0$ a $v = 1$ ($\bar{\nu}_0 = 2890\ \text{cm}^{-1}$)

J	$\bar{\nu}_{obs.}$	$\bar{\nu}_{obs.} - \bar{\nu}_{calc.}$	J	$\bar{\nu}_{obs.}$	$\bar{\nu}_{obs.} - \bar{\nu}_{calc.}$
1	2910	−1	−1	2869	0
2	2930	−2	−2	2847	0
3	2949	−4	−3	2825	−1
4	2967	−7	−4	2803	−2
5	2985	−11	−5	2779	−5
6	3002	−15	−6	2755	−8
7	3017	−19	−7	2731	−10

Con una resolución grande se encuentra que las líneas del espectro de rotación-vibración del ácido clorhídrico son dobletes, con los miembros más débiles poseyendo longitudes de onda de unos 27 Å más grandes que los más intensos. Este desdoblamiento se debe a la presencia en el ácido clorhídrico de los dos isótopos del cloro Cl^{35} y Cl^{37}, cuyas distintas masas dan diferente frecuencia e intensidad, y producen así el desdoblamiento de las líneas.

Aunque una molécula diatómica tiene sólo una frecuencia de vibración fundamental el número de éstas se incrementa con el número de átomos. En una molécula poliatómica lineal tenemos los modos siguientes de vibración: $(3n - 5)$, donde n es el número de átomos de la molécula, mientras que si ésta es no lineal, se cumple para los modos de vibración la expresión $(3n - 6)$. Así, al pasar de una molécula diatómica a otra triatómica lineal, las frecuencias de vibración posibles se incrementan desde uno hasta cuatro y en las no lineales esta variación es de uno a tres. No todas las vibracio-

nes posibles son activas forzosamente, ni son todas las frecuencias forzosamente diferentes. Sin embargo, los modos adicionados del movimiento complican la situación y, en consecuencia, los espectros resultantes son mucho más complejos y difíciles de interpretar.

ESPECTROS ELECTRONICOS

Se originan por excitación de los electrones en una molécula desde un nivel energético a otro mayor. Como resultado de esta excitación, la molécula absorbe la radiación correspondiente a la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos comprendidos. Como al verificarse la excitación tienen lugar también cambios en los niveles de rotación y vibración, la emisión electrónica va acompañada por transiciones vibracionales y rotacionales. Así si designamos por E'_e, E'_v y E'_r las energías electrónicas, vibracional y rotacional de la molécula antes de la transición, y por E_e, E_v y E_r las correspondientes cantidades después del cambio, entonces la energía total de la molécula en su estado inicial es

$$E' = E'_e + E'_v + E_r$$

y en el estado final,

$$E = E_e + E_v - E_r$$

La variación de energía involucrada en la transición electrónica es, en consecuencia,

$$\begin{aligned} \Delta E &= (E_e - E'_e) + (E_v - E'_v) + (E_r - E'_r) \\ &= \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r \end{aligned} \qquad \textbf{(26)}$$

y la frecuencia que resulta de la radiación

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r}{h} \qquad \textbf{(27)}$$

Como ΔE_v y ΔE_r pueden tener distintos valores, el número de líneas posibles para un cambio dado en E_e es grande y conduce a una banda electrónica compleja. Además, con diferentes valcres de ΔE_e, el espectro de bandas completo estará constituida por series de bandas individuales.

A pesar de la complejidad espectral de las bandas electrónicas este procedimiento se prefiere a otros, porque tales espectros se presentan en la región visible o ultravioleta y de aquí que puedan fotografiarse e inspeccionarse con facilidad. En general la información deducida desde las bandas de electrones es la misma que se obtiene a partir de los espectros de vibración-rotación. Además es posible conseguir información respecto a los estados excitados de la molécula así como la energía de disociación de ésta en sus componentes atómicos.

Cuando el espectro de banda electrónica de una molécula se inspecciona, se encuentra que en un extremo de aquélla la distancia de separación de las líneas se hace cada vez menor, hasta que en una posición dada termina el espectro y comienza el espacio de la emisión continua. La posición del límite donde las líneas terminan da la frecuencia de radiación necesaria para la *disociación* de la molécula. Cuando ésta es en sus átomos normales, la energía de disociación espectroscópica D_s se obtiene directamente a partir de la frecuencia observada. Sin embargo, cuando la disociación ocasiona uno o varios átomos excitados hay necesidad de aplicar una corrección al cálculo energético.

La discusión anterior de los espectros moleculares de moléculas diatómicas es una simplificación de la situación real. La molécula como un conjunto no es un rotador completamente rígido ni un oscilador armónico simple. A causa de estos defectos o apartamientos de la conducta ideal, es necesario introducir condiciones que complican las ecuaciones (21), (23) y (25). Para nuestro propósito, sin embargo, es suficiente el tratamiento dado.

TABLA 16–4. Constantes moleculares de las moléculas diatómicas

Molécula	$m^* \times 10^{24}$ (g)	$I \times 10^{40}$ (g-cm^2)	$r_0 \times 10^8$ (cm)	$\nu_0 \times 10^{-12}$ (seg^{-1})	D_s kcal/mol
H_2	0.8371	0.460	0.742	131.8	103.2
N_2	11.63	13.94	1.095	70.75	170.3
O_2	13.28	19.35	1.207	47.38	117.1
Cl_2	29.04	114.8	1.988	16.94	57.1
Br_2	66.35	345.8	2.283	9.689	45.5
I_2	105.16	748.0	2.667	6.427	35.6
HCl	1.627	2.645	1.275	86.63	102.2
CO	11.39	14.49	1.128	65.05	256.2
NO	12.40	16.43	1.151	57.08	149.6

La tabla 16–4 resume las constantes moleculares de algunas moléculas diatómicas deducidas a partir de las bandas espectrales en la forma descrita. En la columna 2 se señala la masa reducida de la molécula, esto es, $m^* = (m_1m_2)/(m_1 + m_2)$; en las columnas 3, 4 y 5 se señalan los momentos de inercia, distancias interatómicas y las frecuencias fundamentales de vibración, respectivamente; mientras que la columna 6 da las energías de disociación deducidas espectroscópicamente. Estas constantes son para las moléculas que contienen en cada caso el isótopo más abundante del elemento comprendido. También la tabla 16–5 da longitudes y ángulos de enlace de algunas moléculas poliatómicas. Estos resultados se obtuvieron bien sea por espectroscopía de bandas o de microondas.

TABLA 16–5. Longitudes y ángulos de enlace de las moléculas poliatómicas

Molécula	Enlace	Longitud de enlace, Å	Angulo de enlace	
Lineal				
N_2O	NN	1.126		
	NO	1.186		
COS	CO	1.161		
	CS	1.558		
HCN	CH	1.064		
	CN	1.156		
HCCCl	CH	1.052		
	CC	1.211		
	CCl	1.632		
No lineal				
NH_3	NH	1.008	HNH	107.3°
H_2O	OH	0.958	HOH	104.5°
SO_2	SO	1.432	OSO	119.5°
CH_4	CH	1.091	HCH	109.5°
CH_2Cl_2	CH	1.068	HCH	112°
	CCl	1.772	ClCCl	111.8°
C_2H_6	CH	1.107	HCH	109.3°
	CC	1.536		
CH_3OH	CH	1.096	HCH	109.3°
	CO	1.427	COH	108.9°
	OH	0.956		

ESPECTROS DE RAMAN

Existe otro procedimiento más simple que la espectroscopía de bandas para obtener las frecuencias de vibración y rotación moleculares y es el basado en el *efecto Raman.* Éste encontró en 1928 que cuando la luz de una frecuencia definida ν pasaba a través de un gas, un líquido, o un sólido, y la radiación dispersada se observaba en ángulos normales a la dirección del haz incidente, la radiación dispersa contenía líneas no sólo de la luz original, sino también alguna de frecuencia más baja y ocasionalmente más elevada. Las líneas desplazadas hacia las frecuencias menores se conocen como *líneas de Stockes* y las desplazadas hacia las frecuencias más altas son las líneas *anti Stockes.* Además, Raman encontró que la diferencia $\Delta\nu$ entre la línea incidente y la de dispersión dada era *constante y característica de la sustancia irradiada, y completamente independiente de la frecuencia ν de la radiación incidente.* Tales diferencias $\Delta\nu$ entre las líneas incidentes y las dispersas se denominan *frecuencias de Raman características.*

El efecto Raman se origina por la absorción molecular de la radiación incidente de suficientes cuantos de energía para producir transiciones desde

los niveles de vibración más bajos a otros más elevados, o desde niveles más bajos a otros rotacionales más altos. En la excitación de vibración se toma un solo *quantum* de energía cuya magnitud es igual a la que se precisa para pasar de un nivel a otro. En las rotaciones, sin embargo, se extraen dos *quanta* para producir un cambio en el nivel de rotación desde un valor J' a $J = (J' + 2)$. Como un resultado de tal remoción energética desde la original, la energía de éste debe disminuir lo mismo que su frecuencia obteniéndose así las líneas de Stockes. Por otra parte, la molécula, en vez de absorber energía, puede emitir alguna por transiciones de rotación o de vibración desde niveles más altos a otros menores. Si así sucede, la energía emitida se adiciona a la de la luz incidente, y la frecuencia de ésta se hace mayor obteniéndose las líneas anti Stokes.

Las frecuencias de Raman observadas para diversas transiciones de rotación y vibración son idénticas con las mismas que corresponden a los espectros de banda. Como esto es cierto, se logra obtener las frecuencias más fácilmente por el efecto Raman en lugar de hacerlo a partir de los espectros infrarrojos. Otra ventaja de este procedimiento es el de que las moléculas sin momentos de dipolo permanente, como el O_2N_2 y Cl_2, presentan también el efecto Raman, por lo cual los cambios de rotación y vibración de éstas se observan mediante el efecto que nos ocupa en vez de hacerlo por espectroscopía infrarroja.

DIFRACCION ELECTRONICA DE GASES

La difracción electrónica de los gases ofrece todavía otro medio poderoso para determinar la configuración geométrica de las moléculas y la distancia interatómica en aquéllas. El dispositivo experimental consiste en la generación de electrones por un filamento caliente, la aceleración de éstos por un campo eléctrico constante de unos 40,000 voltios cm^{-1}, el paso de los electrones a través de una muestra de gas o un líquido vaporizado o un sólido mantenidos a una presión baja, y finalmente la incidencia de los electrones en una placa fotográfica colocada en su camino. La imagen formada sobre esta última consiste de una serie de anillos concéntricos similar a los obtenidos en el método de polvos de análisis de rayos X.

El principio del procedimiento es semejante también al método de polvos. Los electrones actúan como ondas de longitud, aproximadamente igual a 0.05 Å, y son difractados por los átomos en las moléculas de gas. Como éstas se hallan orientadas libremente respecto al haz de electrones, algunos de los rayos difractados se interfieren mientras que otros se refuerzan. El resultado es una serie de anillos cuyas posiciones e intensidades dependen de la geometría del aparato, la estructura de las moléculas y los radios atómicos. A partir de estos anillos y de sus intensidades, se deduce

si las moléculas son lineales o no, si son planas o no, las distancias de enlace y también los ángulos entre los enlaces en el caso de que no exista linealidad.

DIAGRAMAS DE ENERGIA POTENCIAL DE LAS MOLECULAS DIATOMICAS

Las constantes moleculares espectroscópicas se utilizan para construir diagramas de energía potencial de las moléculas diatómicas. Para el *estado electrónico base* de una molécula, dicho diagrama tendrá la forma general que se establece en la figura 16–7. A cualquier estado excitado corresponde una curva parecida, excepto que, a causa del mayor contenido energético, aquélla quedará por encima de la del estado base.

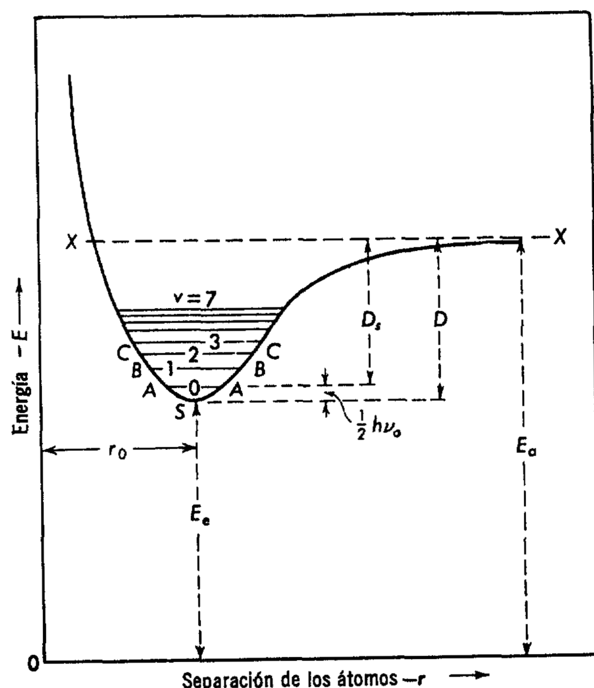


Figura 16–7. Diagrama de energía potencial de la molécula diatómica.

La energía total E de una molécula cualquiera consta de una energía electrónica E_e, una vibracional E_v, una rotacional E_r, y la energía de movimiento térmica E_t; es decir,

$$E = E_e + E_v + E_r + E_t \tag{28}$$

En el cero absoluto de temperatura E_t y E_r son cero, y E_v se reduce a la

energía en el punto cero de la molécula, esto es, $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0$. Por lo tanto, se verifica que

$$E_{T=0} = E_e + \tfrac{1}{2}\, h\nu_0 \qquad \textbf{(29)}$$

Para tal molécula estable en su estado base tenemos el punto S de la figura 16-7, que corresponde a la distancia normal de separación r_0, cuyo contenido de energía electrónica es E_e. Al agregar a esta cantidad la energía del punto cero, el nivel energético se eleva a la línea A–A, y obtenemos así la energía de la molécula en el cero absoluto. A medida que las frecuencias de vibración de éstas se excitan, los niveles de energía total se elevan hasta las línèas B–B, C–C, etc., de acuerdo con el aumento del número cuántico de vibración v. Los espacios de las líneas en el diagrama de energía potencial dependen de las diferencias energéticas entre los niveles cuánticos vibracionales. En un oscilador armónico ideal los espacios entre las líneas deberían ser constantes, pero en realidad se hacen cada vez menores cuando se incrementa v. Al alcanzar la línea X–X, la molécula se disocia en dos átomos neutros. La diferencia de energía entre X–X y $E = 0$, es decir, E_a, es el contenido energético de los dos átomos resultantes. Si de este contenido sustraemos la energía electrónica E_e de la molécula original, obtenemos la energía de disociación D de ésta. Pero, si en vez de sustraer E_e deducimos $E_e + \frac{1}{2}\, h\nu_0$, obtenemos la energía espectroscópica de disociación D_s. De aquí

$$D = D_s + \tfrac{1}{2}\, h\nu_0 \qquad \textbf{(30)}$$

El diagrama de la figura 16-7 indica la energía de una molécula en su estado electrónico base y, en diversos estados de vibración, como una función de la distancia de separación. Para obtener la energía total de dicha molécula, a una temperatura dada, es necesario adicionar a $(E_e + E_v)$ las contribuciones rotacionales y térmicas.

Al tratar con los colores específicos y otras propiedades de las moléculas, hay que tener en cuenta siempre diferencias energéticas, y de aquí que en ausencia de excitación electrónica desaparece E_e. En éstas condiciones el punto de referencia de energía se traspone a S; es decir, se toma a S como punto cero. Sobre esta base, la energía potencial E_P de cualquier molécula diatómica se obtiene mediante una ecuación empírica debida a Morse,

$$E_P = D[1 - e^{-a(r-r_0)}]^2 \qquad \textbf{(31)}$$

En esta relación, D es la energía de disociación, r_0 es la distancia de separación de equilibrio de la molécula, r la distancia en otro punto cualquiera y a una constante característica. Esta constante se evalúa mediante la relación

$$a = \pi\nu_0 \sqrt{\left(\frac{2\, m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)\frac{1}{D}} \qquad (32)$$

donde ν_0 es la frecuencia de vibración fundamental de la molécula, y m_1 y m_2 son las masas de los átomos comprendidos. Al usar la ecuación (32), D debe expresarse en ergios por molécula, pero en la (31) se pueden emplear las unidades que se deseen.

Finalmente, para establecer los niveles de vibración, es decir, las líneas *A–A, B–B,* etc., de la figura 16–7, es necesario proceder según la ecuación (22) mediante la cual, al dar a v el valor cero, se obtiene la energía de base; cuando $v = 1$, se obtiene el nivel *B–B,* etc. Así resultan líneas equidistantes ideales para cuyas posiciones verdaderas es preciso conocer la inarmonicidad del oscilador.

ABSORCION DE LUZ POR LIQUIDOS Y SOLUCIONES

A causa de la interacción molecular en los líquidos y soluciones, desaparece la estructura fina rotacional en el infrarrojo y sólo se observan bandas de vibración continuas. En la región visible y ultravioleta, donde hay transiciones electrónicas, la estructura fina de vibración desaparece también en grado considerable y, por tanto, las bandas electrónicas son generalmente continuas.

Las absorciones de vibración máximas se presentan en el infrarrojo. Además, la posición de las bandas de electrones depende de la energía comprendida en la transición responsable de la absorción. Si ésta es grande, la absorción se presentará principalmente en la región ultravioleta, pero con energías menores la banda de absorción aparece en las proximidades de la región ultravioleta o de la luz visible.

El color que exhibe una sustancia está determinado por la luz que trasmite ésta en el intervalo visible, que a su vez depende de la amplitud espectral, en la cual la sustancia absorbe luz. Si ésta absorbe sólo en el intervalo ultravioleta, trasmite luz blanca y, en consecuencia, aparece sin color. Si la sustancia tiene color, éste señala que la luz *no* ha sido absorbida. Por ejemplo, el negro de carbono presenta esta coloración particular porque absorbe no selectivamente la luz blanca que llega a él. Las soluciones de cloruro de sodio son incoloras porque no absorben selectivamente ninguna luz de la región visible. Por otro lado, una solución de sulfato de cobre es azul, porque absorbe la luz amarilla y roja y deja la azul que es trasmitida al ojo. Es evidente que la característica de una sustancia absorbente no es la luz que trasmite sino más bien la que absorbe; por esta razón es necesario estudiar la absorción de las sustancias. Además, se deduce que sólo las coloreadas pueden estudiarse en la región visible, mientras que las sustancias sin color, como no absorben luz blanca, se investigan apreciablemente en el espectro ultravioleta.

ESPECTROFOTOMETRIA

En el intervalo espectral donde la absorción es apreciable, la intensidad luminosa inicial se reduce considerablemente al pasar por un medio absorbente. Por el contrario, en ambos lados de la banda de absorción la reducción de intensidad expuesta es mucho menor o no existe. Por esta razón la posición de tales bandas se deduce al medir la disminución de intensidad de la luz original cuando ésta pasa por un medio absorbente. Si graficamos la fracción de luz original absorbida contra la longitud de onda, la posición de la banda de absorción estará dada por un máximo en la curva; e, inversamente, al graficar la fracción de luz trasmitida contra la longitud de onda, es el mínimo de la curva el que señalará la posición de la absorción máxima.

La *ley de Lambert* nos da una relación del decremento de intensidad de la luz incidente para cierta longitud de onda cuando ésta pasa por una sustancia absorbente, y establece que el decremento de intensidad con el espesor de la materia donde viaja el haz luminoso; esto es, $-dI_t/dl$, donde I_t es la intensidad, y l el espesor de la muestra es proporcional a la intensidad de la luz en el punto l:

$$-\frac{dI_t}{dl} = kI_t \qquad (33)$$

En la ecuación (33) a k se le denomina *coeficiente de absorción* y es característico del medio. Como para $l = 0$ tenemos la intensidad original I_0, en otro punto cualquiera l la intensidad es I_t que podemos hallar a partir de la ecuación (33) por integración entre estos límites

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI_t}{I_t} = \int_{l=0}^{l=l} -\,kdl$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -kl \qquad (34)$$

ó

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-kl} \qquad (35)$$

Esta última ecuación se escribe también así

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-k'l} \qquad (36)$$

en cuyo caso $k' = k/2.303$ es el *coeficiente de extinción* de la sustancia. En consecuencia, $\ln I_t$ varía linealmente mientras que I_t lo hace exponencialmente con la distancia l de la luz que viaja por el medio de absorción.

Con solutos absorbentes el decremento de intensidad con l es proporcional no sólo a I_t, sino también a la concentración de la solución, y por tanto

$$-\frac{dI_t}{dl} = \varepsilon I_t C \tag{37}$$

donde ε, denominada *coeficiente de absorción molar,* es una constante de proporcionalidad determinada por la naturaleza del soluto absorbente y la longitud de onda, de la luz utilizada. Al integrar la ecuación (37) entre los mismos límites que antes, y considerando a C como una constante, resulta

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI_t}{I_t} = -\int_{l=0}^{l=l} \varepsilon C dl$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -\varepsilon Cl \tag{38}$$

y

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\varepsilon Cl} \tag{39}$$

Todas estas ecuaciones, (37), (38) y (39), son expresiones de la *ley de Beer* para la absorción de la luz por las soluciones. Éstas muestran que la intensidad de la luz trasmitida decae exponencialmente con C y l, o bien, que el logaritmo de la intensidad trasmitida I_t es proporcional a la concentración y a la longitud del camino absorbente.

Podemos cambiar los logaritmos naturales en la ecuación (39) por decimales y entonces se verifica

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-\varepsilon' Cl} \tag{40}$$

La constante $\varepsilon' = \varepsilon/2.303$ se denomina *coeficiente de extinción molar de la solución absorbente.*

La relación I_t/I_0 se determina por espectrofotometría. En la actualidad los espectrofotómetros emplean celdas fotoeléctricas que nos dan directamente la relación anterior; conocida ésta y el espesor de la celda empleada, se determina fácilmente el coeficiente de absorción o extinción de la sustancia para una longitud de onda establecida y de manera análoga al medir I_t/I_0, si conocemos los valores de l y C, es posible encontrar los coeficientes de absorción o extinción molares. Para determinar la longitud de onda en la cual hay una absorción máxima, graficamos estos coeficientes, sus logaritmos, o log (I_0/I_t) contra λ en cuyo caso el máximo de absorción está dado por el máximo en las curvas. Por otro lado, si graficamos I_t/I_0 contra λ, los máximos de absorción corresponden a los mínimos de las curvas, una de las cuales, debida a una solución de benceno, se muestra en la figura 16–8.

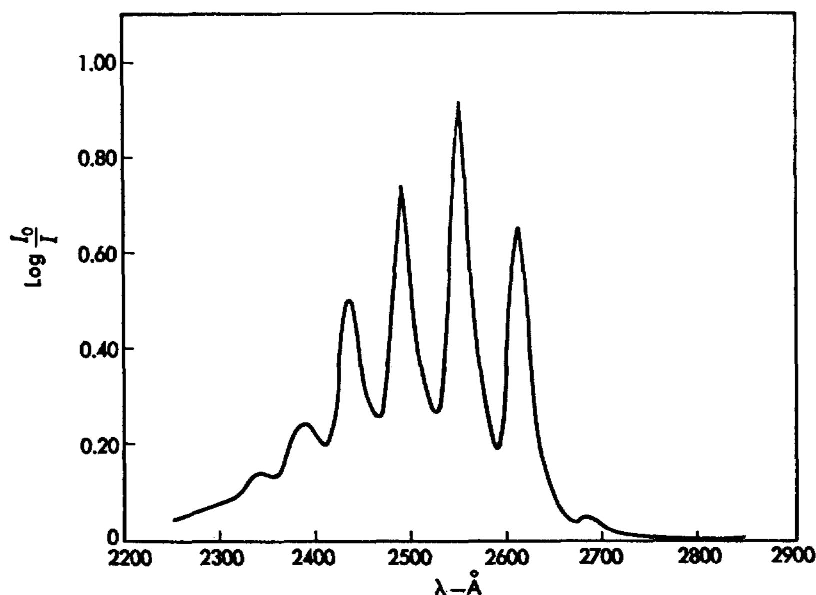


Figura 16–8. Curva de absorción de la solución de benceno.

ESPECTROFOTOMETRIA Y ESTRUCTURA MOLECULAR

El espectro de absorción de un compuesto es muy característico y la comparación de los compuestos conocidos y desconocidos se utilizan en la identificación de los últimos. Además, un amplio estudio en los espectros de los compuestos orgánicos, enseña que ciertas frecuencias están asociadas con enlaces específicos de las moléculas, cuya presencia o ausencia en un compuesto dado se comprueba al examinar si aparecen las frecuencias de los enlaces previstos. Por este procedimiento se determina la naturaleza de los enlaces en diversos tipos de compuestos. Generalmente las frecuencias de enlace características no tienen una posición fija, sino que ésta depende en alguna proporción de la naturaleza de los grupos asociados a las ligaduras en cuestión, que se especifican sólo en función de un intervalo de valores, como se observa en la tabla 16–6.

Las bandas de absorción se utilizan para determinar la concentración de los compuestos en solución. Los coeficientes de absorción o extinción del compuesto se calculan mediante las ecuaciones (39) ó (40) utilizando una longitud de onda en el punto de absorción máxima o en sus proximidades, midiendo I_t/I_0 en una solución de concentración conocida en una celda de longitud dada. Mediante ε ó ε' y la relación I_t/I_0 en una solución de concentración desconocida, es posible calcular C utilizando las mismas ecuaciones señaladas anteriormente.

TABLA 16-6. Frecuencias de enlace características de los compuestos orgánicos

Enlace	Compuestos	Frecuencia — $\bar{\nu}$ cm^{-1}
C—H	Alifático	2800–3000
C—H	Aromático	3000–3100
C—H	Olefínico	3000–3100
C—H	Acetilénico	3300
C—C	Cadena abierta	750–1100
C=C	Olefínico	1620–1670
C≡C	Acetilénico	2100–2250
C=O	Aldehídos	1780
C=O	Cetonas	1710
C=O	Acidos	1650
O—H	Alcoholes	3580–3650
N—H	Aminas	3300–3370
C—Cl	—	600–700
C—Br	—	500–600

PROPIEDADES MAGNETICAS DE LAS SUSTANCIAS

La fuerza f que actúa entre dos polos magnéticos de intensidad p_1 y p_2, separados una distancia r, es

$$f = \frac{p_1 p_2}{q r^2} \tag{41}$$

q es la *permeabilidad magnética* del medio entre los polos, y representa la tendencia de las líneas magnéticas de la fuerza a pasar por el medio respecto a esa tendencia en el vacío. En este último caso $q = 1$, mientras que en los demás q puede ser mayor o menor de la unidad. Cuando $q < 1$, la sustancia que compone el medio es *diamagnética*, y las líneas de fuerza prefieren pasar por un vacío en lugar de hacerlo a través de la misma. Por otro lado, cuando $q > 1$, la sustancia es *paramagnética*, y la tendencia de las líneas de fuerza a pasar por ella es mayor que de hacerlo por el vacío. Finalmente, cuando q es muy grande, la sustancia es *ferromagnética*, como sucede con el Fe, Co, Ni, y sus aleaciones.

La *susceptibilidad magnética específica* χ de una sustancia está relacionada con q mediante la ecuación

$$\chi = \frac{q - 1}{4\,\pi\rho} \tag{42}$$

donde ρ es la densidad de la sustancia en g cc^{-1}. De esta relación se observa que χ es negativa para materiales diamagnéticos y positiva en los paramag-

néticos. Sus unidades son cc g^{-1}. La *susceptibilidad magnética molar* χ_M viene dada por

$$\chi_M = M\chi \tag{43}$$

donde M es el peso molecular de la sustancia dada. Las unidades de χ_M son cc mol^{-1}.

La susceptibilidad magnética de los materiales se mide fácilmente por el método de Gouy. En este procedimiento se suspende un cilindro que contiene la muestra con un alambre desde el brazo de una balanza hasta que su parte inferior quede centrada entre los polos de un electroimán. El cilindro se contrabalancea colocando pesas en el otro platillo. Cuando se hace pasar corriente, el cilindro se arrastra por el electroimán hacia abajo, si la sustancia es paramagnética, o en sentido contrario, si es diamagnética. En el primer caso hemos de adicionar pesas al platillo para restaurar el equilibrio, mientras que en el segundo hay que quitarlas. En ambos casos la variación de masa, Δm, viene dada por la relación

$$\Delta m g = \tfrac{1}{2}\,(\rho\chi - \rho_a\chi_a)AH^2 \tag{44}$$

donde g es la aceleración de la gravedad; ρ es la densidad y A la sección transversal del espécimen; H es la intensidad del campo, en gauss; χ_a es la susceptibilidad magnética del aire, y ρ_a es la densidad. A la temperatura ambiente, $\rho_a\chi_a = 0.03 \times 10^{-6}$. Se simplifica el cálculo de χ al medir en el aparato el valor de H correspondiente a una muestra cuya susceptibilidad se conoce, χ_s, como la del agua. Entonces,

$$\frac{\Delta m}{\Delta m_s} = \frac{\rho\chi - \rho_a\chi_a}{\rho_s\chi_s - \rho_a\chi_a} \tag{45}$$

La susceptibilidad magnética molar se calcula entonces mediante la ecuación (43).

La tabla 16–7 muestra los valores de χ_M para algunos elementos y compuestos a la temperatura ambiente.

SUSTANCIAS DIAMAGNETICAS

La susceptibilidad magnética en estas sustancias es independiente de la temperatura, y es aproximadamente igual en los estados de gas y líquido de la muestra. Se origina por una acción del campo magnético sobre los electrones alrededor del núcleo. La aplicación de un campo eléctrico modifica la velocidad de los electrones, y en consecuencia se induce un campo magnético que se opone al aplicado. De aquí que χ y χ_M resulten negativos.

TABLA 16–7. Susceptibilidades magnéticas moleculares a la temperatra ambiente (Unidades cgs)

Sustancia	$\chi_M \times 10^6$	Sustancia	$\chi_M \times 10^6$
Diamagnética		*Paramagnética*	
Sb(s)	−99.0	Al(s)	16.5
C(s)	− 6.0	Mg(s)	13.5
Br_2(l)	−56.4	$CuCl_2$(s)	1,180.0
H_2(g)	− 4.0	$TiCl_3$(s)	1,110.0
Cl_2(g)	−40.5	NO(g)	1,461.0
N_2(g)	−12.0	MnS(s)	3,850.0
$CaCl_2$(s)	−54.7	UCl_3(s)	3,460.0
C_6H_5COOH(s)	−70.3	O_2(g)	3,449.0
H_2O(l)	−13.0	$NiCl_2$(s)	6,145.0
CCl_4(l)	−66.6	CoI_2(s)	10,760.0
CO_2(g)	−21.0	$CoSO_4$(s)	10,000.0
H_2S(g)	−25.5	$FeSO_4$(s)	10,200.0
NH_3(g)	−18.0	$FeCl_2$(s)	14,750.0
C_2H_2(g)	−12.5	$MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$(s)	14,700.0

P. Pascal ha demostrado que, como en el caso de la refracción molar, χ_M puede calcularse a partir de las contribuciones atómicas y de enlace que se suponen aplicables a todas las moléculas. En la tabla 16–8 se dan algunos valores de estas contribuciones que se emplean de la misma manera que las de las refracciones molares. Por ejemplo, para el C_6H_5COOH tenemos

$$\begin{aligned}
7\,C &= 7(-6.00 \times 10^{-6}) = -42.00 \times 10^{-6} \\
6\,H &= 6(-2.93 \times 10^{-6}) = -17.58 \quad " \\
1\,O\text{—} &= 1(-4.61 \times 10^{-6}) = -\ 4.61 \quad " \\
1\,O\text{=} &= 1(-3.36 \times 10^{-6}) = -\ 3.36 \quad " \\
1 \text{ anillo bencénico} &= 1(-1.4 \times 10^{-6}) = -\ 1.4 \quad " \\
\chi_M &= -69.0 \times 10^{-6}
\end{aligned}$$

El valor observado es $\chi_M = -70.3 \times 10^{-6}$ cc mol^{-1}.

TABLA 16–8. Contribuciones atómicas y de enlace al χ_M

H	$-\ 2.93 \times 10^{-6}$	Cl	-20.1×10^{-6}
C	− 6.00	Br	−30.6
O (en alcoholes y éteres)	− 4.61	enlace C=C	+ 5.5
O (en cetonas)	+ 1.73	enlace C=N	+ 8.2
O (en C=O)	− 3.36	enlace N=N	+ 1.9
N (en cadenas abiertas)	− 5.57	enlace C≡C	+ 0.8
N (en anillo)	− 4.61	grupo C=C—C=C	+10.6
N (en aminas)	− 1.54	anillo bencénico	− 1.4
F	−11.5		

SUSTANCIAS PARAMAGNETICAS

La susceptibilidad magnética de las sustancias paramagnéticas varía con la temperatura de acuerdo con la ley de Curie, es decir,

$$\chi_M = \alpha_M + \frac{C_M}{T} \tag{46}$$

donde α_M y C_M son constantes para una sustancia dada. En esta ecuación α_M es la susceptibilidad molar diamagnética de una sustancia inducida por el campo magnético aplicado como se discutió en la sección precedente. Para explicar C_M Langevin sugirió en 1905 que cada molécula, átomo o ion de una sustancia paramagnética es un pequeño imán que posee un momento magnético inherente definido de magnitud μ_m. En un campo magnético cada uno de estos pequeños imanes tiende a orientarse en dirección paralela al campo aplicado. Sin embargo, esta tendencia se ve opuesta por la agitación térmica de las partículas, y de aquí que su disposición es función de la temperatura. Sobre estas premisas Langevin demostró que

$$\frac{C_M}{T} = \frac{\mu_m^2 N}{3\,kT} \tag{47}$$

donde k es la constante de Boltzmann. Al colocar la ecuación (47) en (46), obtenemos

$$\chi_M = \alpha_M + \frac{\mu_m^2 N}{3\,kT} \tag{48}$$

Cuando existen datos de χ_M a diversas temperaturas, es posible evaluar μ_m graficando χ_M contra $1/T$ al tomar la pendiente de la línea recta que resulta. Esta pendiente vale $\mu_m^2 N/3\,k$, por lo cual se calcula fácilmente μ_m. La práctica más común es la de evaluar μ_m desde χ_M medida a una temperatura. Con este fin se determina primero α_M con la regla de la aditividad de las contribuciones atómicas y de enlace, y luego este valor de α_M se emplea para hallar μ_m mediante la ecuación (48).

Las unidades de μ_m son ergios gauss^{-1}; también frecuentemente se expresa en magnetones de Bohr. Cabe demostrar teóricamente que el momento magnético del electrón en el átomo de hidrógeno es un múltiplo entero de la cantidad μ_B dada por

$$\mu_B = \frac{eh}{4\,\pi mc} \tag{49}$$

donde e y m son la carga y masa del electrón, y c es la velocidad de la luz. A μ_B se le conoce como *magnetón de Bohr*, y es igual a 9.2732×10^{-21} erg gauss^{-1}. Por esa razón, para expresar μ_m en magnetones basta con dividir ese valor por la constante μ_B.

PARAMAGNETISMO DE LOS ELECTRONES NO PAREADOS

Hemos visto en la página 639 que el número cuántico J es una combinación vectorial del número cuántico azimutal L y el de espín S'. La teoría cuántica nos enseña que μ_m está relacionada con J mediante la expresión

$$\mu_m = g'\mu_B \sqrt{J(J+1)} \qquad \textbf{(50)}$$

donde g' es el factor de desdoblamiento de Landé. Sin embargo, en líquidos puros, soluciones y sólidos, las moléculas que les rodean eliminan la contribución efectiva de L en J, y de aquí que este último valor es igual a S'. En estas condiciones $g' = 2$, y la ecuación (50) se transforma en

$$\mu_m = 2\,\mu_B \sqrt{S'(S'+1)} \qquad \textbf{(51)}$$

y la ecuación (48)

$$\chi_M - \alpha_M = \frac{4\,\mu_B^2 N}{3\,kT}[S'(S'+1)] \qquad \textbf{(52)}$$

S' depende del número de electrones no pareados en una molécula, donde cada electrón contribuye con 1/2 al valor de aquél. Por tanto, podemos usar la ec. (52) para hallar el número de electrones no pareados de una molécula. La tabla 16-9 da los valores de $\chi_M - \alpha_M$ a 25°C predichos por la ecuación (52) para diferentes números de electrones sin parear. Como α_M es prácticamente despreciable comparado con χ_M, la última columna de la tabla da esencialmente este último. La comparación de las tablas 16-7 y 16-9 muestra que existe un electrón no pareado presente en el $CuCl_2$, dos en el UCl_3, tres en el $NiCl_2$, etc.

TABLA 16-9. Relación del número de electrones no pareados con χ_M

Núm. de electrones no pareados	S'	$\chi_M - \alpha_M$ a 25°C
0	0	0
1	0.5	$1{,}260 \times 10^{-6}$
2	1.0	3,350
3	1.5	6,290
4	2.0	10,060
5	2.5	14,670
6	3.0	20,120
7	3.5	26,410

SPIN NUCLEAR Y MOMENTO MAGNETICO

Los núcleos atómicos se componen de protones y neutrones. Estas partículas, lo mismo que los electrones, tienen su espín y momento angular

igual a $\frac{1}{2}(h/2\pi)$ para cada partícula. El momento angular resultante para todos los protones y neutrones presentes en un núcleo se llama *spin nuclear,* que está dado por $[\sqrt{I(I+1)}\ (h/2\pi)]$, donde I es el número cuántico de espín que toma los valores 0, ½, 1 1½, etc. Para los núcleos con suma par de protones más neutrones I es entero, es decir, $I = 0, 1, 2,$ etcétera. Por otro lado, cuando la suma es impar, $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \cdots$. Así para los núcleos de helio y del oxígeno $I = 0$; para el hidrógeno y el flúor ½; para el deuterio y nitrógeno, $I = 1$; para el sodio, $\frac{3}{2}$, y para el cloro, $\frac{5}{2}$.

Los protones y neutrones de un núcleo poseen propiedades magnéticas que dan un momento magnético μ'_n del núcleo, el cual se halla relacionado con el número cuántico de espín nuclear I por la ecuación

$$\mu'_n = g_n \mu_N \sqrt{I(I+1)} \tag{53}$$

donde g_n es una cantidad análoga al factor de desdoblamiento de Landé y μ_N es el *magnetón nuclear* dado por

$$\mu_N = \frac{eh}{4\pi m_p c} \tag{54}$$

donde m_p es la masa del protón. La ecuación (54) define al magnetón, pero *no* da el momento magnético del protón. El valor de μ_N es 5.0505×10^{-24} ergios gauss^{-1}, lo que resulta considerablemente menor que el magnetón de Bohr, μ_B.

ESTADOS ORTO Y PARA DE LAS MOLECULAS

El átomo de hidrógeno tiene un espín nuclear de ½. Cuando dos átomos se combinan para formar una molécula de hidrógeno, hay dos posibilidades de espines nucleares. En una de ellas los dos espines son paralelos, en cuyo caso $I = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, y así obtenemos al *ortohidrógeno.* Si por el contrario, los spines son antiparalelos, $I = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$, resultando el *parahidrógeno.* Estas dos formas difieren entre sí en sus capacidades caloríficas y también en sus espectros de bandas electrónicas. El ortohidrógeno da un espectro con líneas rotacionales bastante intensas que corresponden a los valores *impares* de los números cuánticos de rotación J, mientras que aquellas líneas presentan menor intensidad en el espectro del parahidrógeno y corresponden a valores *pares* de J. Los espectros de banda electrónica del gas de hidrógeno ordinario, exhiben líneas rotacionales alternativamente intensas y de poca intensidad lo que demuestra que este gas es una mezcla de las formas orto y para. Por comparación de las intensidades de rotación se ha encontrado que existe una relación fija del orto y para en el hidrógeno ordinario, relación que es igual a ¾.

El parahidrógeno se ha preparado y estudiado, encontrándose en particular que su presión de vapor, punto de ebullición, punto triple, calor específico y conductividad eléctrica, son diferentes a las del hidrógeno ordinario.

Los estados orto y para se observan únicamente cuando los dos átomos que constituyen la molécula son idénticos y cuando poseen espín nuclear; en caso contrario, no existen. Así sucede con el D_2, pero el O_2 y el HCl no presentan dichas formas. En el caso del O_2 los núcleos *no* tienen espín, mientras que *sí* lo tienen el H y el Cl, pero estos dos átomos son distintos entre sí y por lo tanto no hay posibilidad de existencia de los estados orto y para.

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

El momento magnético de un núcleo, como se encuentra expresado por la ecuación (53), es un vector con componentes en distintas direcciones. El máximo componente observable μ_n es

$$\mu_n = g_n \mu_N I' \qquad \textbf{(55)}$$

donde I' puede tomar los valores de I, $I - 1$, $I - 2$, · · ·, un total de $(2I + 1)$ valores. En ausencia de un campo magnético externo, todas estas orientaciones tienen la misma energía. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético de intensidad uniforme H, entonces las diversas orientaciones permisibles de μ_n desdoblan en niveles de diferente energía potencial que en relación al núcleo inalterado vienen dadas por

$$E = -\mu_n H \qquad \textbf{(56)}$$

o al sustituir el valor de μ_n dado por la ecuación (55),

$$E = -g_n \mu_N H I' \qquad \textbf{(57)}$$

En consecuencia, E depende de I' y H. Para un valor dado de H se deduce que los niveles que resultan según la ecuación (57) serán los siguientes: cuando $I = I' = 0$, $E = 0$, entonces los núcleos con espín 0 no se desdoblan en un campo magnético. Cuando $I = \frac{1}{2}$, $I' = \frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, las energías de los niveles serán $-\frac{1}{2} g_n \mu_N H$ y $+\frac{1}{2} g_n \mu_N H$. Cuando $I = \frac{3}{2}$ resulta para $I' = \frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ y $-\frac{3}{2}$ por tanto las energías serán múltiplos de $g_n \mu_N H$. La figura 16–9 muestra los diversos niveles de energía nuclear en un campo magnético para diversos valores de I.

La diferencia de energía ΔE, entre dos niveles I'_1 e I'_2 se deduce a partir de la ecuación (57) que es

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -g_n \mu_N H (I'_2 - I'_1)$$

Pero las reglas de selección condicionan las transiciones sólo a niveles adyacentes, es decir, $\Delta I' = I'_2 - I'_1 = \pm 1$; por tanto,

$$\Delta E = \pm g_n \mu_N H \tag{58}$$

donde el signo $+$ se refiere a la absorción y el $-$ a la emisión de energía.

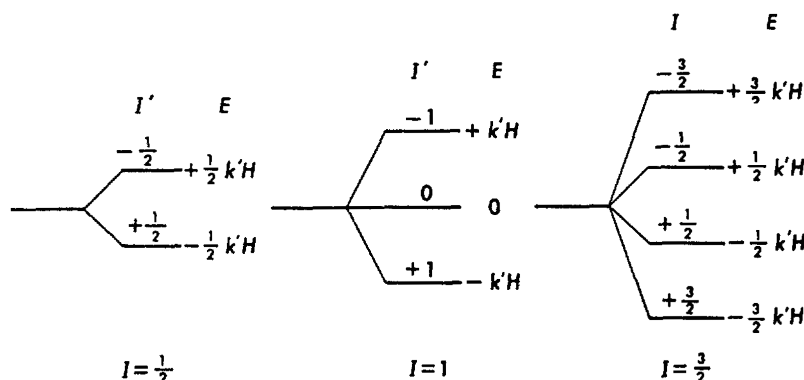


Figura 16–9. Desdoblamiento de los niveles de energía nuclear en un campo magnético ($k' = g_n \mu_N$).

Como $\Delta E = h\nu$, la frecuencia que corresponde a una transición es

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \pm \frac{g_n \mu_N H}{h} \tag{59}$$

Las frecuencias comprendidas se dan en megaciclos por segundo y corresponden al intervalo de la radiofrecuencia.

Purcell y Block demostraron independientemente en 1946 cómo medir estas frecuencias de transición mediante el método de resonancia magnética nuclear (rmn). La figura 16–10 muestra un diagrama esquemático del aparato en el cual *A*, es un oscilador de radiofrecuencia ajustado para proporcionar una frecuencia establecida ν en el devanado que se halla entre los polos del imán. Alrededor de la muestra *S*, colocada en la forma que se muestra, está un devanado receptor para captar la señal emitida que se lleva a otro receptor y amplificador *B*, y de aquí a un indicador oscilógrafo de rayos catódicos o a un graficador. *D* es un interruptor variable del campo magnético que controla la intensidad de éste entre los polos. Al variar la intensidad del campo no hay absorción de energía por la muestra, hasta que el lado derecho de la ecuación (59) iguala a la frecuencia prefijada, en este momento la muestra se halla en resonancia, tiene lugar la absorción y para de nuevo cuando *H* se eleva aún más.

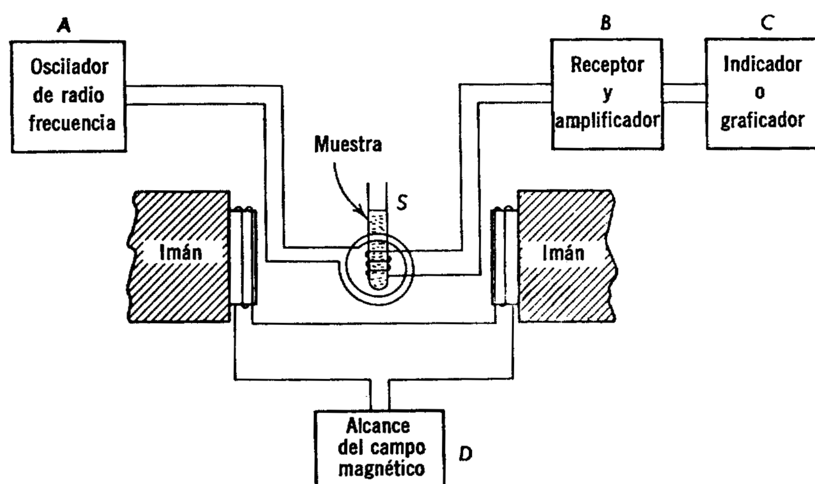


Figura 16–10. Dispositivo esquemático de un aparato de resonancia magnética nuclear.

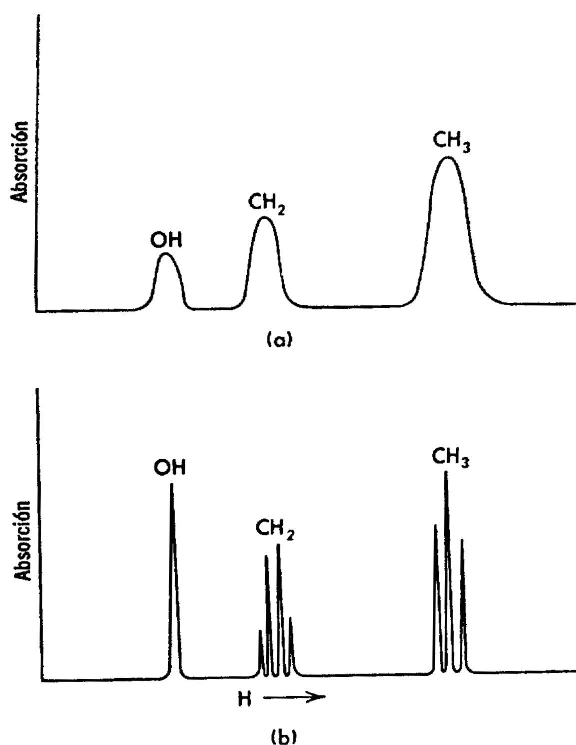


Figura 16–11. Espectro rmn del alcohol etílico. (a) Resolución baja; (b) resolución alta.

El resultado es entonces una traza tal como la figura 16–11(a), donde los picos representan los valores de H en los cuales la muestra está en resonancia con la frecuencia aplicada. Una gráfica como la anterior se denomina espectro rmn.

INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS RMN

Para indicar la forma en que se interpretan estos espectros a fin de obtener información acerca de la estructura molecular elegiremos como ejemplo específico el comportamiento del alcohol etílico, CH_3CH_2OH. En esta molécula los átomos de carbono y oxígeno no tienen espín nuclear ni, por tanto, momentos magnéticos. Por otra parte, el átomo de hidrógeno tiene un número cuántico de espín de ½, y de aquí podemos esperar para este átomo una sola frecuencia de absorción dada por la ecuación (59). Sin embargo, como indica la figura 16–11(a), esta molécula da en realidad tres picos de absorción. La razón de este comportamiento radica en el hecho de que el alcohol etílico contiene protones en tres agrupamientos diferentes, esto es, los del grupo CH_3, los del CH_2 y el enlazado al oxígeno. Cada uno de estos tipos de hidrógeno está resguardado de forma distinta por los electrones que lo rodean y de aquí que la configuración eléctrica de cada uno es diferente y como consecuencia interactúan de manera distinta con el campo magnético aplicado y muestran así una frecuencia de absorción distinta. Obtenemos entonces tres picos de absorción en vez de uno.

Este efecto del contorno, se expresa cuantitativamente en función del *desplazamiento químico*, δ, definida por

$$\delta = \frac{H_s - H_r}{H_r} \cdot 10^6 \qquad \textbf{(60)}$$

En esta ecuación H_s es la intensidad del campo magnético en la cual aparece un máximo para un tipo de protón dado, mientras que H_r es la intensidad del campo para la sustancia de referencia, por ejemplo el agua. Así para los protones del grupo metílico $\delta = 4.1$, mientras que para el grupo oxhidrílico $\delta = -0.1$.

Cuando el espectro rmn del CH_3CH_2OH se estudia con una gran resolución, se encuentra la estructura fina mostrada en la figura 16–11(b). Aquí los picos CH_2 y CH_3 se desdoblan en otros cuatro y otros tres, respectivamente, que nacen de las interacciones magnéticas de los diversos protones, lo que ocasiona una ligera alteración en los momentos magnéticos y, de aquí, frecuencias de absorción.

De la discusión anterior es evidente que los espectros rmn permiten hacer un estudio de los medios eléctricos en que se encuentran los núcleos con espín y de las interacciones entre tales núcleos. Este método ofrece un

medio de investigar los detalles más finos de estructura molecular no revelados por otros procedimientos.

FUERZAS INTERMOLECULARES

Hemos hecho frecuentes referencias, a lo largo de este libro, del importante papel que desempeñan las fuerzas intermoleculares o de van der Waals, sin decir nada sin embargo, respecto a su naturaleza u origen.

Las fuerzas intermoleculares que conducen a la atracción se deben a tres acciones: (a) la orientación, (b) la inducción y (c) los efectos de dispersión. También existe una repulsión entre las moléculas cuando éstas se aproximan muy estrechamente. El efecto de orientación, presente sólo en moléculas con dipolos eléctricos permanentes, surge de las atracciones y orientaciones que aquellos dipolos ejercen entre sí. En moléculas con un momento dipolar μ, esta fuerza de atracción entre un par de moléculas se demuestra que es

$$f_o = \left(\frac{4\,\mu^4}{kT}\right)\frac{1}{r^7} \tag{61}$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y r la distancia de separación de las moléculas. La presencia de dipolos permanentes causa polarización en las moléculas vecinas, y por tanto dipolos inducidos. La interacción de los dipolos inducidos y permanentes conduce a una fuerza atractiva, f_i, entre un par de moléculas dada por

$$f_i = (12\,\alpha\mu^2)\,\frac{1}{r^7} \tag{62}$$

En esta expresión de la fuerza que resulta del efecto de inducción r y μ tienen el mismo significado que antes, mientras que α es la polarizabilidad de las moléculas.

La existencia del efecto de dispersión fue señalado por F. London, quien mostró que debido a las vibraciones de las nubes de electrones con respecto a los núcleos de los átomos en una molécula se forman diminutos dipolos instantáneos de una orientación específica. Estos dipolos inducen otros en los átomos vecinos, los que interactúan con los originales y producen atracciones moleculares. Para un par de moléculas la fuerza atractiva, f_d, debida a este efecto dispersivo, está dada por

$$f_d = \left(\frac{9\,h\nu_0\alpha^2}{2}\right)\frac{1}{r^7} \tag{63}$$

donde h es la constante de Planck, y ν_0 es una frecuencia característica para la oscilación de la distribución de carga.

Finalmente, la repulsión entre las moléculas nace de la interacción, en una aproximación estrecha, de las atmósferas de electrones y núcleos

de los átomos en una molécula con los de otra. Como resultado se produce una fuerza repulsiva, f_r, cuya magnitud se representa por

$$f_r = -\frac{B}{r^n} \tag{64}$$

donde B es una constante para una sustancia dada y n puede variar de 10 a 13. Al sumar las ecuaciones (61)-(64), obtenemos para la fuerza total actuante entre un par de moléculas

$$\begin{aligned} f &= f_o + f_i + f_d + f_r \\ &= \left(\frac{4\,\mu^4}{kT}\right)\frac{1}{r^7} + (12\,\alpha\mu^2)\frac{1}{r^7} + \left(\frac{9\,h\nu_0\alpha^2}{2}\right)\frac{1}{r^7} - \frac{B}{r^n} \\ &= \frac{A}{r^7} - \frac{B}{r^n} \end{aligned} \tag{65}$$

donde $$A = \left(\frac{4\,\mu^4}{kT}\right) + (12\,\alpha\mu^2) + \left(\frac{9\,h\nu_0\alpha^2}{2}\right) \tag{66}$$

De la ecuación (65) se ve que las fuerzas atractivas entre las moléculas son inversamente proporcionales a la séptima potencia de la distancia entre ellas, mientras que la fuerza de repulsión es proporcional a la inversa de una potencia más elevada de la distancia. Además, la ecuación (66) enseña que en las moléculas que no tienen momento de dipolo permanente, es decir, $\mu = 0$, sólo operan fuerzas de dispersión, y de aquí que éstas son responsables de las de van der Waals en sustancias como los gases raros, H_2, Cl_2, y las cadenas de hidrocarburos. Por otro lado, para moléculas que tienen momentos de dipolo permanente, todos los efectos contribuyen a las interacciones de van der Waals observadas.

TABLA 16–10. Comparación de energías y distancias involucradas en las diversas interacciones

Interacción	Energía de enlace (kcal mol^{-1})	Distancia de enlace (Å)
Valencia primaria	50–200+	1–2
Enlace de hidrógeno	4–10	2–3
Atracción intermolecular	0.5–5	3–5

Finalmente, la tabla 16–10 da una comparación de la energía por mol y distancia comprendidas en la valencia primaria, enlace de hidrógeno, y atracciones de van der Waals. En esta tabla se observa que la valencia primaria tiene las energías máximas correspondiendo la mínima a las interacciones de van der Waals, mientras que los enlaces de hidrógeno son intermedios entre los dos.

REFERENCIAS

1. E. P. Andrew, *Nuclear Magnetic Resonance,* Cambridge University Press, Cambridge, 1955.
2. P. P. Bauman, *Absorption Spectroscopy,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1962.
3. A. G. Gaydon, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules,* Chapman and Hall, Ltd., Londres, 1953.
4. J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1963.
5. Gordy, Smith y Trambarulo, *Microwave Spectroscopy,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1953.
6. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules,* D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, Nueva Jersey, 1945.
7. G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules,* D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, Nueva Jersey, 1950.
8. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1963.
9. Pople, Schneider y Bernstein, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance,* McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1959.
10. P. W. Selwood, *Magnetochemistry,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1956.
11. R. S. Shankland, *Atomic and Nuclear Physics,* The Macmillan Company, Nueva York, 1960.
12. A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1960. Capítulos 18, 26, 28, 29, 30, 39, 40, 41, 42 y 43.
13. W. West, *Chemical Applications of Spectroscopy,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1956.

PROBLEMAS

1. Calcular las refracciones molares de los compuestos siguientes.

Compuesto	Densidad	Indice de refracción
(a) Cloroformato metílico	1.223	1.3868
(b) Cloruro de terbutil	0.843	1.3869
(c) Alcohol sec-butil	0.806	1.3924

y comparar los resultados con los obtenidos por la regla de la aditividad.

Respuesta: (a) Observada, 18.18; calculada, 17.84.

2. La densidad del cloruro de alilo ($CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$) es 0.938 g cc^{-1} a 20°C. Calcular el índice de refracción y compararlo con el valor observado de 1.4154.

3. El índice de refracción de decahidruro de naftaleno ($C_{10}H_{18}$) es 1.4804 a 18°C. Calcular la densidad y compararla con el valor observado de 0.895 g cc^{-1}.

4. La densidad del alcohol etílico a 20°C es 0.789 g cc^{-1} mientras que la del alcohol metílico es de 0.792 g cc^{-1}. Si suponemos que estas sustancias forman una solución ideal, calcular mediante la tabla 16–1 el índice de refracción de una solución que contiene 50% en peso de cada constituyente. *Respuesta:* 1.348.

5. La constante dieléctrica del $CH_4(g)$ a 0°C y 1 atmósfera de presión es 1.00094. Si suponemos que el metano se comporta como un gas ideal, calcular: (a) la polarización molar inducida, y (b) la polarizabilidad de esta sustancia.

Respuesta: (a) 7.02 cc; (b) 2.79×10^{-24} cc.

6. Para el $SO_2(g)$ a 0°C y 1 atm de presión la constante dieléctrica es 1.00993. Este gas tiene un momento de dipolo permanente de 1.63 *D*. Si suponemos que el SO_2 se comporta como un gas ideal, calcular por mol las polarizaciones: (a) totales; (b) de orientación, y (c) inducidas.

7. A partir de los siguientes datos que dan la constante dieléctrica *D* a diversas temperaturas, determinar el momento dipolar del HCl gaseoso por un procedimiento gráfico:

t°C	*D*
−75	1.0076
0	1.0046
100	1.0026
200	1.0016

La presión en cada caso es de 1 atm. Suponer que la conducta del gas es ideal al calcular la densidad del HCl. *Respuesta:* 1.18 *D*.

8. A partir del momento de dipolo calcular la distancia media entre los centros de electricidad positiva y negativa de la molécula HBr.

9. La constante dieléctrica del ciclohexano a 20°C es 2.033 y su densidad es 0.7784 g cc^{-1}. A su vez, para una solución de éter etílico en ciclohexano, cuya fracción molar de soluto es 0.04720 con una densidad de 0.7751 g cc^{-1}, la constante dieléctrica es 2.109. Suponiendo que la solución es ideal, hallar la polarización molar total del éter etílico.

10. A partir de la distancia internuclear de 1.151 Å, en el caso del NO, calcular el momento de inercia. *Respuesta:* $I = 1.643 \times 10^{-39}$ g cm^2.

11. Calcular, en calorías por mol, las energías de rotación del NO en los estados $J = 1$, 2 y 3.

12. Calcular las frecuencias de rotación en números de onda que resultarán cuando el NO pase desde los estados: (a) $J = 1 \rightarrow 0$; (b) $J = 2 \rightarrow 1$, y (c) $J = 3 \rightarrow 2$.

13. Calcular la energía en calorías por mol requerida para elevar el NO desde su nivel rotacional mínimo al de $J = 4$. *Respuesta:* 97.42 cal mol^{-1}.

14. A partir de los datos dados en la tabla 16–4, calcular la energía del punto cero del HCl en calorías por mol.

15. Calcular la diferencia de energía en calorías por mol entre el I_2 en su estado energético mínimo, y en el primer estado vibracional y rotacional.

16. Suponiendo que el I_2 pudiera absorber en el infrarrojo, calcular las frecuencias en números de onda que resultarán para las líneas fundamentales de rotación-vibración del I_2 cuando $J = \pm 1$. *Respuesta:* $\bar{\nu} = 214.45$ y 214.31 cm^{-1}.

17. Repetir el problema 16 para $J = \pm 2$ y $J = \pm 3$.

18. Si suponemos que el I_2 puede absorber en el infrarrojo, calcular las frecuencias en números de onda que resultan para las primeras líneas de rotación-vibración armónica de la molécua cuando $J = \pm 2$.

19. ¿Qué número de momentos principales de inercia y modos fundamentales de vibración existen en el fluoruro de metilo?

20. El espectro de bandas del Br_2 finaliza con una longitud de onda de 5107 Å. La energía de los átomos excitados producidos en la disociación es 10,400 cal mayor que la poseída por los átomos normales. ¿Cuál es la energía de disociación espectroscópica del Br_2 en calorías por mol? *Respuesta:* 45,500 cal mol^{-1}.

21. Dadas las distancias de enlace siguientes:

C—C	1.54 Å
C—H	1.07 Å
C—Cl	1.77 Å

calcular los radios atómicos del H, C y Cl suponiendo que los átomos son esferas en contacto entre sí.

22. Comenzando con la ecuación (17) deducir las expresiones para las frecuencias de Raman de las líneas de Stokes y antiStokes en la transición de un estado inicial rotacional de número cuántico J' a otro final J. Expresar el resultado en función de este último número cuántico solo.

23. Calcular en unidades de $(h/8\pi^2 I)$, las frecuencias Raman Stokes y anti Stokes que resultan de las transiciones rotacionales a un estado final cuyo número cuántico es $J = 4$. *Respuesta:* Stokes, $+14$; anti Stokes, -22.

24. Con los datos de la tabla 16–4, establecer la función de energía potencial de Morse para la molécula Cl_2.

25. A partir de la ecuación obtenida en el problema anterior, hallar el trabajo necesario para separar dos átomos de cloro una distancia de 0.10 Å desde su posición de equilibrio en la molécula, dando el resultado en cal por mol.

26. Cierto filtro de vidrio, de 0.35 cm de espesor, trasmite el 45.3% de luz de $\lambda = 6000$ Å. ¿Cuál es el coeficiente de absorción y de extinción del vidrio? *Respuesta:* $k = 2.26\ cm^{-1}$; $k' = 0.982\ cm^{-1}$.

27. Supongamos que se desea utilizar el filtro citado en el problema anterior para reducir la transmisión de luz de $\lambda = 6000$ Å a 0.1%. ¿Qué espesor de filtro se requerirá?

28. Usando una celda de 1 cm de espesor se obtuvieron los datos siguientes para soluciones de K_2CrO_4 en un fotocolorímetro con luz incidente cuya longitud de onda es $\lambda = 3660$ Å:

I_t/I_0	Concentración (moles/litro $\times 10^4$)
0.420	0.80
0.275	1.20
0.175	1.60
0.110	2.00

Graficar estos datos para comprobar la ley de Beer y determinar entonces los coeficientes de extinción y absorción molar del K_2CrO_4 para esta longitud de onda.

29. Utilizando los resultados del problema anterior, calcular cuál será el porcentaje de luz de $\lambda = 3660$ Å trasmitida por una solución 1.00×10^{-4}, molar de K_2CrO_4, cuando se coloca en una celda de 5 cm de espesor.

30. La susceptibilidad magnética del $H_2O(l)$ a 25°C es -13.0×10^{-6} cc por mol, mientras que la densidad es 0.9970 g/cc. Hallar: (a) la susceptibilidad magnética específica, y (b) la permeabilidad magnética del agua líquida a esta temperatura.
Respuesta: (a) $\chi = -0.722 \times 10^{-6}$ cc g^{-1}; (b) $q = 0.99999$.

31. Para el La(s) a temperatura ambiente, $\chi_M = 118.0 \times 10^{-6}$ cc por átomo gramo mientras que la densidad es 6.15 g por cc. Calcular: (a) la susceptibilidad magnética específica, y (b) la permeabilidad magnética de este elemento.

32. Usando la tabla 16–8, calcular χ_M del benceno y comparar el resultado con el valor observado de -54.8×10^{-6} cc por mol.

33. Para el $O_2(g)$, $\chi_M = 3449.0 \times 10^{-6}$ cc por mol a 25°C. Suponiendo que α_M es despreciable comparada con χ_M, calcular el momento magnético inherente de esta molécula. *Respuesta:* $\mu_m = 2.66 \times 10^{-20}$ erg gauss^{-1}.

34. Para el $Tb_2(SO_4)_3$ a 20°C, $\chi_M = 7.820 \times 10^{-2}$ cc por mol. Si suponemos que α_M es despreciable, calcular: (a) el número cuántico de spin por molécula, y (b) el número de electrones no pareados en la molécula.

35. Con los resultados del problema anterior, hallar el momento magnético del $Tb_2(SO_4)_3$ en magnetones de Bohr. *Respuesta:* $\mu_m = 13.54\,\mu_B$.

36. Para el Li^7, $g_n = 2.167$ e $I = 3/2$. Calcular el momento magnético de este núcleo atómico en: (a) magnetones nucleares, y (b) ergios por gauss.
Respuesta: (a) $\mu_n' = 4.195\,\mu_N$.

37. Para el H^1 $g_n = 5.57$ e $I = 1/2$. ¿Cuál será la energía de los niveles nucleares que resultarán cuando este átomo se coloca en un campo magnético de 5000 gauss? Expresar E en magnetones nucleares. *Respuesta:* $E_1 = -13{,}000\,\mu_N$; $E_2 = 13{,}900\,\mu_N$.

38. En el caso del deuterio, $g_n = 0.86$ e $I = 1$. Hallar las energías en magnetones nucleares de los niveles que resultarán cuando este átomo se coloca en un campo magnético de 5000 gauss.

39. Usando los datos dados en el problema 37, hallar: (a) la diferencia entre niveles nucleares; (b) la frecuencia de resonancia del H^1 en un campo de 5000 gauss.

40. Con los datos dados en el problema 38, hallar: (a) la diferencia de energía entre los niveles nucleares, y (b) la frecuencia de resonancia para el D en un campo de 5000 gauss.

41. Para el argón, $\mu = 0$ y $h\nu_0 = 2.47 \times 10^{-11}$ ergios. Calcular la fuerza atractiva total entre dos moléculas de este elemento separadas por una distancia de 4 Å.
Respuesta: 1.80×10^{-6} dinas.

42. Para el agua, $\mu = 1.84 \times 10^{-18}$ ues cm, $\alpha = 1.48 \times 10^{-24}$ cc y $h\nu_0 = 2.88 \times 10^{-11}$ ergios. Calcular: (a) la fuerza total de atracción a 300°K entre un par de moléculas de agua distante 5 Å, y (b) los porcentajes de la fuerza total contribuida por los efectos de orientación, inducción y dispersión.

43. Si suponemos que para cierta sustancia $A = B = 15.0 \times 10^{-2}$ para una fuerza en dinas y la distancia en Å, construir una gráfica de la fuerza total que actúa entre dos moléculas de la sustancia como una función de la distancia de $r = 0$ a $r = 5$ Å. Tómese $n = 10$.

17

QUIMICA NUCLEAR

En nuestra discusión de la estructura atómica y molecular se hizo hincapié en la disposición electrónica externa de los electrones orbitales y sus interacciones, porque éstos son los factores responsables de la valencia y reactividad química. El problema que ahora reclama nuestra atención es la naturaleza de los núcleos atómicos. Hemos visto que los núcleos de los átomos constan de protones en número igual al atómico del elemento, y que el de los neutrones es igual a la diferencia entre la masa atómica, A, y la carga nuclear, Z; es decir, $(A - Z)$. No se logra un esclarecimiento del problema con estudios espectrográficos y espectroscópicos, porque éstos dejan los núcleos inafectados; tampoco la investigación química común resulta de gran ayuda, porque la reactividad va asociada únicamente con los electrones exteriores. De hecho, el único fenómeno que incluye cambios en los núcleos de los átomos es la radioactividad natural y artificial, de manera que procederemos a realizar una exposición breve de este asunto.

RADIOACTIVIDAD NATURAL

En 1895 Henri Becquerel descubrió que las sales de uranio emiten radiación que impresiona las placas fotográficas. Posteriormente se demostró que esta radiación puede ionizar el aire, se emite desde el elemento o sus sales, y no es alterada por la temperatura ni por la fuente del uranio. Esta emisión espontánea se denomina *radioactividad,* mientras que los elementos que exhiben este comportamiento se dice que son *radioactivos.*

En 1898 Marie y Pierre Curie encontraron que el mineral de pecblenda (principalmente U_3O_8) exhibía una radioactividad más pronunciada que la del uranio mismo, lo que sugería la presencia de elementos más activos que éste, y finalmente madame Curie aisló de dicho mineral dos nuevos elementos: el polonio y el radio. Poco después se hizo el descubrimiento del torio y del actinio. Desde entonces se han encontrado más de 30 elementos naturales radioactivos y muchos otros se transformaron a esta clase por procedimientos artificiales que se describirán más tarde.

Los rayos emitidos por los radioelementos se pueden detectar y medir por su capacidad de ionización de los gases. Otro procedimiento de lograr lo mismo, consiste en emplear una *cámara de nubes* de Wilson. Cuando una partícula ionizante pasa a través de vapor sobresaturado, provoca la condensación de gotas de agua a lo largo del camino que recorre. Para sacar partido de este hecho, Wilson diseñó un aparato que consiste de una cámara llena de aire exento de polvo saturado con vapor de agua, y sujeto con un pistón. Al entrar las partículas por una ventana se hace expandir el aire, con lo cual desciende la temperatura, y el vapor se hace sobresaturado, y así resulta una traza de niebla fotografiable a lo largo del camino de las partículas. De tales trazas se deduce fácilmente la velocidad y energía de las partículas.

Un dispositivo similar es la *cámara de burbuja* inventada por Glaser, en 1952. En ésta, las partículas ionizantes pasan por un líquido sobrecalentado, como por ejemplo hidrógeno, lo que produce burbujas a lo largo de la trayectoria de aquéllas, que se fotografían y estudian de manera similar a la cámara de nubes de Wilson.

Los rayos emitidos por los radioelementos y sus sales consisten en tres tipos de radiación: α, β y γ. El estudio de los rayos α en un campo magnético ha revelado que constan de partículas materiales con una masa y carga de cuatro y dos veces respectivamente la del protón, es decir, que resulta idéntica a la de los núcleos de helio, y esta identidad se ha comprobado realmente. Estas partículas tienen la capacidad de ionizar los gases y de penetrar la materia, como lo demostró Rutherford en los experimentos de dispersión. La velocidad inicial de las partículas α en la emisión es muy grande, y varía desde 1–2 $\times 10^9$ cm seg^{-1} contra 3×10^{10} cm seg^{-1} para la velocidad de la luz. Los rayos β por el contrario consisten de partículas, pero de una masa mucho menor y su carga es negativa. La relación e/m es la misma que la del electrón, y en efecto son haces de electrones. Estos rayos también pueden ionizar los gases, impresionan las placas fotográficas y penetran en la materia, pero mientras que su poder de penetración es aproximadamente 100 veces el de las partículas α, su poder de ionización es sólo 1/100 del de éstas a causa de su reducida masa. Finalmente, la velocidad de los electrones emitidos depende de la fuente de procedencia y es grande, aproximándose en algunas ocasiones a la de la luz.

Los rayos γ son totalmente distintos de los α y β, porque no los alteran los campos eléctricos o magnéticos y se comportan en todos los aspectos como una radiación electromagnética de igual naturaleza que los rayos X. Las mediciones de su longitud de onda indican que son del orden del 10^{-8}–10^{-11} cm de longitud que es, por lo tanto, menor que la de los rayos X. De igual forma que las otras radiaciones impresionan las placas fotográficas, ionizan los gases y penetran la materia. Su poder de penetración es de 10 a 100 veces la de los rayos β, pero su capacidad de ionización es mucho más débil.

TEORIA DE LA DESINTEGRACION RADIOACTIVA

El hecho de que los elementos radioactivos emitan partículas α indica que la porción del átomo que interviene en la emisión es el núcleo. Para explicar esta radiación nuclear, Rutherford y Soddy establecieron en 1903 su teoría de la *desintegración radioactiva.* Estos autores propusieron que los núcleos de los elementos radioactivos son inestables y se descomponen espontáneamente con emisión de una partícula α o β formándose un *nuevo elemento* de propiedades físicas y químicas diferentes. Así, cuando el uranio I con $A = 238$ y $Z = 92$ emite una partícula α para dar uranio X_1, la masa debe disminuir cuatro unidades hasta $A = 234$ y la carga a $Z = 90$. Como la carga nuclear disminuye, se pierden también dos electrones y se obtiene un nuevo elemento con $Z = 90$ y $A = 234$, que es un elemento isótopo del torio. También, cuando el uranio X_1 emite una partícula β, la masa nuclear permanece sin variación y la carga aumenta a $Z = 91$. Este nuevo producto, uranio X_2, tiene una masa de 234 y un número atómico de 91 siendo isótopo del proactinio. Esta idea, que predice la formación de nuevos elementos por la desintegración espontánea, se ha confirmado ampliamente quedando como un principio bien establecido en el campo de la radioactividad.

De los ejemplos citados se puede observar que el producto de un decaimiento radioactivo puede ser otro capaz de alguna nueva descomposición. Este es el caso general. Por ejemplo, el uranio I da toda una serie consecutiva de productos de desintegración hasta que se alcanza el radio G, un isótopo estable del plomo. Análogamente, el torio pasa por una secuencia de desintegraciones al elemento estable, torio D, también un isótopo del plomo. Cada una de las etapas intermedias involucra la emisión de una u otra partícula α o β y sólo raras veces de ambas. La radiación γ surge de los reagrupamientos de energía dentro del núcleo después de la expulsión de una partícula α o β. Si este reordenamiento lleva a una energía potencial más baja, el exceso se desprende como un quantum energético de la frecuencia del rayo γ. No todas las transformaciones van acompañadas por la emisión de rayos γ.

La transformación que aparece junto a la emisión de una partícula α o β del núcleo se resume con la *ley del desplazamiento* de Fajans-Soddy-Russell, que establece que si un núcleo emite una partícula α, su número atómico disminuye *dos unidades,* y el nuevo elemento se desplaza dos posiciones *hacia la izquierda* en la tabla periódica. Por otra parte, cuando el núcleo original emite una partícula β, el número atómico aumento *uno,* y de aquí que el producto se desplace un lugar *hacia la derecha* en la mencionada tabla. Esta ley es un resumen de los cambios descritos en los ejemplos anteriores.

VELOCIDAD DEL DECAIMIENTO RADIOACTIVO

Las desintegraciones radioactivas proceden a velocidades que no se pueden modificar por ningún medio físico o químico conocido. Para un elemento dado, esta velocidad en un instante dado es proporcional sólo al número N de núcleos presentes, es decir,

$$-\frac{dN}{dt} = kN \qquad (1)$$

donde k es una constante característica del elemento. La integración de la ecuación (1) entre los límites $N = N_0$ cuando $t = 0$ y $N = N$ cuando $t = t$ nos da:

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{N_0}{N} \qquad (2)$$

desde la cual se obtiene para el período de la vida media, $t_{1/2}$, del elemento radioactivo

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{1}{k}\ln\frac{N_0}{(N_0/2)} \\ &= \frac{\ln 2}{k} \qquad (3) \end{aligned}$$

La ecuación (3) enseña que el tiempo necesario para alcanzar la desintegración de la mitad de sustancia radioactiva es una constante independiente de la cantidad presente inicialmente y es sólo característica del elemento que se considera. Para los elementos radioactivos naturales, $t_{1/2}$ varía desde 10^{-11} seg a 1.3×10^{10} años.

SERIES RADIOACTIVAS

Los elementos radioactivos naturales, pertenecen a cualquiera de las series del uranio, torio y actinio. En todas, los productos finales de desintegración son isótopos del plomo. La tabla 17–1 muestra la serie del uranio.

El símbolo nos da el nombre del elemento, su masa aproximada A en el índice superior, y el número atómico Z como subíndice en el lado de la izquierda. En cada caso se produce un nuevo elemento desde el de partida por emisión de la radiación indicada. Los elementos designados por *(a)* y *(b)* resultan a partir de la sustancia colocada encima de ellos. Así, el $_{84}Po^{218}$ se desintegra en $_{82}Pb^{214}$ por emisión de una partícula α y el $_{85}At^{218}$ por emisión de un electrón. Ambos dan $_{83}Bi^{214}$.

TABLA 17–1. Serie radioactiva del uranio

Elemento	Símbolo	Radiación	Vida media
Uranio	$_{92}U^{238}$	α,γ	4.50×10^9 años
Torio	$_{90}Th^{234}$	β,γ	24.1 días
Protactinio	$_{91}Pa^{234}$	β,γ	1.14 min
Uranio	$_{92}U^{234}$	α,γ	2.48×10^5 años
Torio	$_{90}Th^{230}$	α,γ	8.22×10^4 años
Radio	$_{88}Ra^{226}$	α,γ	1.620×10^3 años
Radón	$_{86}Rn^{222}$	α	3.83 días
Polonio	$_{84}Po^{218}$	α,β	3.05 min
(a) Plomo (99.96%)	$_{82}Pb^{214}$	β,γ	26.8 min
(b) Astatinio (0.04%)	$_{85}At^{218}$	α	2.0 seg
Bismuto	$_{83}Bi^{214}$	α,β,γ	19.7 min
(a) Polonio (99.96%)	$_{84}Po^{214}$	α	1.5×10^{-4} seg
(b) Talio (0.04%)	$_{81}Tl^{210}$	β,γ	1.32 min
Plomo	$_{82}Pb^{210}$	β,γ	22 años
Bismuto	$_{83}Bi^{210}$	α,β,γ	4.85 días
(a) Polonio (ca. 100%)	$_{84}Po^{210}$	α,γ	138 días
(b) Talio (ca. 10^{-5}%)	$_{81}Tl^{206}$	β	4.23 min
Plomo	$_{82}Pb^{206}$	—	—

En la serie del torio todos los elementos tienen masa aproximada A múltiplo entero n de 4, es decir, $A = 4n$. Para la serie del uranio $A = 4n + 2$, mientras que en la del actinio $A = 4n + 3$. Otra serie, la del neptunio, con $A = 4n + 1$ se observa nada más en ciertos elementos radioactivos artificiales.

MASA Y ENERGIA NUCLEAR DE ENLACE

La masa no se conserva en las reacciones nucleares, pero sí la suma de la masa y energía. Esto significa que hay interconversión, es decir, cualquier pérdida de masa da origen a la aparición de energía en una cantidad equivalente. Invariablemente la masa atómica isotópica real M de un elemento es menor que la suma de los protones, neutrones y electrones presentes

en aquél. El *defecto de masa,* ΔM, de un isótopo se define como

$$\Delta M = ZM_H + (A - Z)M_n - M \tag{4}$$

donde A y Z tienen el mismo significado anterior, M_H es el peso atómico del átomo de hidrógeno y M_n el del neutrón. En la escala del C^{12}, $M_H = 1.00782$ y $M_n = 1.00866$. La cantidad ΔM nos da la energía de enlace de un núcleo relativa a sus constituyentes cuando la masa se convierte en unidades de energía. Einstein ha mostrado que la interconversión está dada por la relación

$$E = mc^2 \tag{5}$$

donde E es la energía en ergios, m es la masa en gramos, y c es la velocidad de la luz en cm seg^{-1}. En consecuencia, para un defecto de masa ΔM, la energía liberada debe ser igual que

$$E = \Delta M c^2 \tag{6}$$

y ésta es la energía de enlace del núcleo.

La energía desprendida es muy grande para un valor dado de ΔM; así por ejemplo, el $_2He^4$ tiene un peso atómico de 4.00260 y es equivalente a la combinación de dos átomos de hidrógeno y dos neutrones. Mediante la ecuación (4) obtenemos $\Delta M = 0.03036$ g, y de aquí:

$$\begin{aligned} E &= 0.03036(2.9979 \times 10^{10})^2 \\ &= 2.732 \times 10^{19} \text{ erg} \\ &= 6.530 \times 10^{11} \text{ cal} \\ &= 28.32 \text{ MeV} \end{aligned}$$

Un MeV es equivalente a un millón de electrón voltios, y es igual a 2.3061×10^{10} cal por mol. Todavía existe otra forma de expresar esta energía en función de MeV por *nucleón,* es decir, partícula nuclear simple, que es la energía de enlace dividida por el número de masa A. Para el ejemplo citado antes, la energía de enlace por nucleón es $28.32/4 = 7.08$ MeV.

Cuando $\Delta M = 1$ g, la ecuación (6) nos da 931.48 MeV. De aquí que la energía de enlace por peso atómico gramo de un isótopo se puede calcular simplemente mediante la relación $E = 931.48\,\Delta M$ MeV.

La figura 17-1 muestra una gráfica de las energías de enlace por nucleón contra el número de masa. Excepto para las fluctuaciones de los números de masa bajos, las energías de enlace incrementan con A, alcanzan su máximo cerca de $A = 60$ y luego disminuyen.

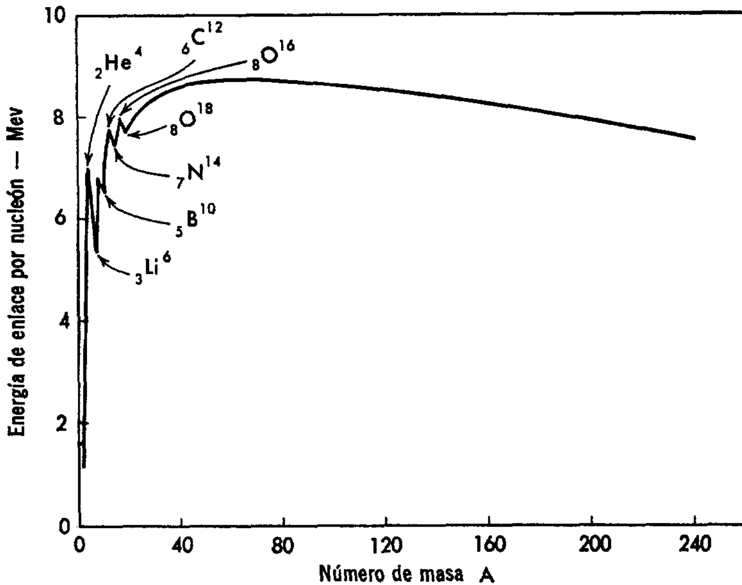


Figura 17-1. Variación de la energía nuclear de enlace con el número de masa.

TRANSMUTACION DE ELEMENTOS

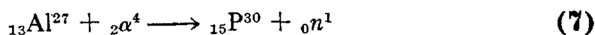
En la discusión anterior se señalaron ejemplos de transmutación de un elemento a otro. Hasta aproximadamente el año 1919, los únicos casos de tales transformaciones lo constituían las desintegraciones radioactivas naturales en las que un elemento más complejo cambiaba en otros más simples por emisión de partículas α y β. Todos estos procesos eran espontáneos, sin posibilidad de ejercer ningún control sobre ellos. Sin embargo, desde 1919 se han desarrollado algunos medios por los cuales se logran cientos de transmutaciones de elementos de manera *artificial.* Todos ellos comprenden el bombardeo con partículas atómicas de gran velocidad, tales como los rayos α, neutrones, deuterones y electrones que actúan como proyectiles de transmutación. En ciertos procesos resultan adecuados también los rayos γ de alta energía. Hasta hace poco las únicas fuentes de tal velocidad y energía eran las partículas α y β emitidas por los elementos radioactivos naturales. Ahora se dispone de equipo tal como transformadores, generadores electrostáticos, tubos de descarga de alto voltaje, betatrones y el ciclotrón inventado por Lawrence en la Universidad de California, con los cuales se obtienen partículas cargadas y aceleradas a velocidades increíbles. Otro medio poderoso de lograr proyectiles es el reactor nuclear o pila donde los neutrones u otras partículas parecidas son muy efectivas en llevar a cabo la transformación de varios elementos.

EL POSITRON

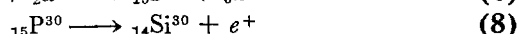
Dirac predijo en 1928 que debería encontrarse en la materia una partícula análoga al electrón pero de carga positiva, es decir, un *positrón.* En 1932 Carl Anderson, mientras estudiaba los rayos cósmicos, detectó en la cámara de nubes de Wilson una vía de niebla que sólo debía haberse producido por una partícula cargada positivamente de masa muy pequeña. Anderson atribuyó esta ruta al paso de positrón, conclusión confirmada pronto por otros investigadores y así quedó definitivamente establecida la existencia de estas partículas.

Aunque la masa del positrón es la misma que la del electrón, y su carga es igual en magnitud, pero de signo opuesto, su vida media es muy breve frente al electrón que es estable. Al salir de un núcleo el positrón pierde su energía cinética muy rápidamente, en unos 10^{-10} seg, y se combina con un electrón aniquilándose ambas partículas. Para compensar la masa desaparecida, se forman dos cuantos de radiación X cuya energía total iguala la masa desaparecida según la relación de Einstein, $E = mc^2$.

Existen algunos métodos disponibles en la actualidad para producir positrones, así por ejemplo cuando se bombardean el berilio, magnesio, o aluminio, con partículas α, éstos elementos se vuelven radioactivos artificialmente y emiten positrones. En cada caso el proceso comprende dos reacciones *nucleares* consecutivas, la primera de las cuales es la formación de un elemento radioactivo, la segunda es la emisión del positrón. Para el aluminio se cumple



$$ {}_{13}Al^{27} + {}_{2}\alpha^{4} \longrightarrow {}_{15}P^{30} + {}_{0}n^{1} \quad (7)$$



$$ {}_{15}P^{30} \longrightarrow {}_{14}Si^{30} + e^{+} \quad (8)$$

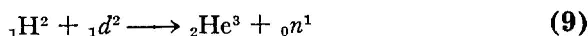
En estas ecuaciones e^+ es el símbolo para el positrón, mientras que n lo es del neutrón. De esta forma la ecuación (7) señala que el aluminio con una masa 27 y carga 13, reacciona con una partícula α, de masa 4 y número atómico 2, para formar fósforo, de masa 30 y carga 15, y un neutrón de masa 1 y carga cero. La ecuación 8 establece que el fósforo es radioactivo y se descompone para dar un positrón y silicio de masa 30 y número atómico 14.

Reacciones análogas resultan también del bombardeo del nitrógeno, flúor, sodio, fósforo y potasio con partículas α, del bombardeo de diversos elementos con protones o deuterones, o bien, de la interacción del plomo con los rayos γ.

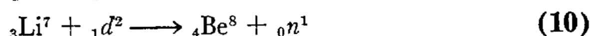
NEUTRONES

La ecuación (7) muestra un procedimiento de producir neutrones por bombardeo de un metal apropiado con las partículas α. La reacción dada

comprende la captura de una de éstas por un núcleo de aluminio con la consiguiente formación del fósforo y la emisión de un neutrón. Otros métodos importantes de generación de neutrones son el bombardeo de los átomos del deuterio y litio con deuterones *(d)*

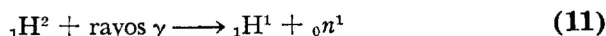


$$_1H^2 + _1d^2 \longrightarrow _2He^3 + _0n^1 \quad (9)$$



$$_3Li^7 + _1d^2 \longrightarrow _4Be^8 + _0n^1 \quad (10)$$

y la interacción del deuterio con la radiación γ



$$_1H^2 + \text{rayos } \gamma \longrightarrow _1H^1 + _0n^1 \quad (11)$$

El reactor atómico es una fuente importante de neutrones, donde se forman como resultado de la fisión nuclear. Tales neutrones son rápidos, es decir, su energía oscila entre 1 y 10 MeV que disminuye considerablemente al pasar a través de la materia. Cuando su energía es menor de 1 eV se obtienen los neutrones lentos o térmicos, que son particularmente adecuados para la captura por diversos núcleos, y resultan muy efectivos para iniciar reacciones nucleares.

Los neutrones son radioactivos y declinan, con un período de vida media de 12.8 min, a protones y electrones, o sea,



$$_0n^1 = _1p^1 + e \quad (12)$$

donde p es el protón. En este proceso hay un desprendimiento de energía de 0.78 MeV por átomo gramo. Sin embargo, los neutrones llevan a cabo generalmente capturas y reacciones antes de desintegrarse, de aquí que su decaimiento resulte observable sólo con las partículas aisladas.

RADIOACTIVIDAD ARTIFICIAL

En 1934 I. y F. Joliot descubrieron que algunos productos de las reacciones nucleares son inestables y tienden a modificarse en núcleos de mayor estabilidad por la emisión *espontánea* de positrones. Desde entonces se han descubierto muchos de tales elementos, encontrándose que las emisiones comprenden no sólo positrones, sino también electrones y radiación γ. Como este tipo de radioactividad no surge espontáneamente sino por un bombardeo apropiado preliminar, el fenómeno se conoce como *radioactividad artificial* o *inducida.* En cada caso los elementos que exhiben este tipo de radioactividad son isótopos inestables de los elementos conocidos, que no aparecen entre los isótopos estables porque su período de vida es breve, y de aquí no cabe esperar que se encuentren en la naturaleza.

Los elementos radioactivos artificiales se comportan de manera muy parecida a los naturales. Se desintegran en todos los casos de acuerdo

a la misma ley, ecuación (1), y exhiben períodos de vida media característicos del elemento en cuestión. Además, aunque algunos se producen de diversas maneras, una vez formados se descomponen siempre con igual velocidad y tienen idéntico período de vida. Sin embargo, difieren en un aspecto, mientras que la radioactividad natural está confinada a los núcleos de masa considerable, la radioactividad artificial se produce en los ligeros también. Así se producen no sólo en el Bi^{210}, Pb^{209}, Pb^{205} Tl^{206} y Au^{198}, sino además en el H^3, H^6, Be^7 y C^{10}.

En la tabla 17–2 se dan algunos ejemplos de elementos radioactivos artificiales, los métodos por los cuales se producen, sus períodos de vida media y la naturaleza de la radiación emitida.

TABLA 17–2. Algunos elementos radioactivos artificiales

Elemento	Método de producción	Período vida media	Radiación emitida
${}_1H^3$	${}_1H^2 + {}_1d^2$	12 años	e
${}_2He^6$	${}_4Be^9 + {}_0n^1$	0.87 seg	e
${}_5B^{12}$	${}_5B^{11} + {}_1d^2$	0.022 seg	e
${}_6C^{11}$	${}_5B^{10} + {}_1d^2$	20.5 min	$e+$
${}_6C^{14}$	${}_6C^{13} + {}_1d^2$	6000 años	e
${}_7N^{13}$	${}_6C^{12} + {}_1p^1$	10.1 min	$e+$
${}_8O^{15}$	${}_7N^{14} + {}_1d^2$	2.1 min	$e+$
${}_{11}Na^{24}$	${}_{11}Na^{23} + {}_1d^2$	14.8 horas	e
${}_{15}P^{30}$	${}_{13}Al^{27} + {}_2\alpha^4$	2.55 min	$e+$
${}_{18}Ar^{41}$	${}_{18}Ar^{40} + {}_0n^1$	110 min	e
${}_{19}K^{38}$	${}_{19}K^{39} + {}_0n^1$	7.5 min	$e+$
${}_{35}Br^{80}$	${}_{35}Br^{79} + {}_0n^1$	18 min	e
${}_{53}I^{124}$	${}_{51}Sb^{121} + {}_2\alpha^4$	4.0 días	$e+$
${}_{79}Au^{198}$	${}_{79}Au^{197} + {}_0n^1$	2.7 días	e

TIPOS DE REACCIONES NUCLEARES

Son posibles y se han observado una multitud de reacciones nucleares, que generalmente se clasifican dando la naturaleza de la partícula de bombardeo y de la partícula más ligera en los productos. Así, una reacción (p,n) es la que resulta de la acción de un protón sobre algún núcleo para producir otro núcleo y un neutrón. Análogamente, una reacción (d,p) comprende la acción de un deuterón para formar un protón.

La tabla 17–3 da un número de tipos de reacciones nucleares observadas, usando una notación simplificada para su representación. En todas ellas la suma de los números de masa del lado izquierdo debe ser igual a la del lado derecho, y un balance igual se aplica a las sumas de los números atómi-

cos. Se han utilizado reacciones semejantes para preparar once elementos transuránicos que no aparecen en la naturaleza y que son: el neptunio (93), plutonio (94), americio (95), curio (96), berkelio (97), californio (98),

TABLA 17–3. Tipos de reacciones nucleares

γ,n	${}_1H_2^2 + \gamma = {}_1H^1 + {}_0n^1$	${}_1H_2^2(\gamma,n){}_1H^1$
p,γ	${}_3Li^7 + {}_1p^1 = {}_4Be^8 + \gamma$	${}_3Li^7(p,\gamma){}_4Be^8$
p,n	${}_3Li^7 + {}_1p^1 = {}_4Be^7 + {}_0n^1$	${}_3Li^7(p,n){}_4Be^7$
p,α	${}_3Li^7 + {}_1p^1 = {}_2He^4 + {}_2\alpha^4$	${}_3Li^7(p,\alpha){}_2He^4$
d,p	${}_{11}Na^{23} + {}_1d^2 = {}_{11}Na^{24} + {}_1p^1$	${}_{11}Na^{23}(d,p){}_{11}Na^{24}$
d,n	${}_1H^2 + {}_1d^2 = {}_2He^3 + {}_0n^1$	${}_1H^2(d,n){}_2He^3$
$d,2\,n$	${}_{92}U^{238} + {}_1d^2 = {}_{93}Np^{238} + 2\,{}_0n^1$	${}_{92}U^{238}(d,2\,n){}_{93}Np^{238}$
n,γ	${}_{48}Cd^{113} + {}_0n^1 = {}_{48}Cd^{114} + \gamma$	${}_{48}Cd^{113}(n,\gamma){}_{48}Cd^{114}$
n,p	${}_7N^{14} + {}_0n^1 = {}_6C^{14} + {}_1p^1$	${}_7N^{14}(n,p){}_6C^{14}$
$n,2\,n$	${}_{92}U^{238} + {}_0n^1 = {}_{92}U^{237} + 2\,{}_0n^1$	${}_{92}U^{238}(n,2\,n){}_{92}U^{237}$
n,α	${}_{27}Co^{59} + {}_0n^1 = {}_{25}Mn^{56} + {}_2\alpha^4$	${}_{27}Co^{59}(n,\alpha){}_{25}Mn^{56}$
α,p	${}_7N^{14} + {}_2\alpha^4 = {}_8O^{17} + {}_1p^1$	${}_7N^{14}(\alpha,p){}_8O^{17}$
α,n	${}_{13}Al^{27} + {}_2\alpha^4 = {}_{15}P^{30} + {}_0n^1$	${}_{13}Al^{27}(\alpha,n){}_{15}P^{30}$
$\alpha,2\,n$	${}_{95}Am^{241} + {}_2\alpha^4 = {}_{97}Bk^{243} + 2\,{}_0n^1$	${}_{95}Am\,(\alpha,2\,n){}_{97}Bk^{243}$

einstenio (99), fermio (100), mendelevio (101), nobelio (102) y laurencio (103).

EL NEUTRINO Y EL ANTINEUTRINO

En las desintegraciones nucleares que comprenden la emisión de partículas β, los electrones expulsados tienen una distribución de energías E que alcanzan cierto valor máximo $E_{\text{máx}}$. Si se hace un balance de masa-energía empleando $E_{\text{máx}}$ de los electrones, se cumple el principio de conservación de la masa-energía, que no se verifica cuando las energías de los electrones son menores del repetido valor señalado. Aún más, se encuentra que tampoco se satisfacen las leyes de conservación del spin nuclear y del momento angular. Para poder explicar estas dificultades, Pauli sugirió en 1927 que durante tales desintegraciones hay una emisión de partículas del núcleo, conocidas como neutrinos, cuyas propiedades preservan los principios señalados arriba. Estas propiedades deben ser una carga y masa iguales a cero, un spin de $\frac{1}{2}(h/2\,\pi)$, energías que corresponden a $E_{\text{máx}} - E$, y las partículas deben moverse con la velocidad de la luz.

En 1934 Fermi indicó que no sólo existía el neutrino, sino también un *antineutrino*, es decir, una partícula idéntica al neutrino pero de spin opuesto. Además propuso que el decaimiento de la radiación β se verifica de acuerdo con la reacción

$$ {}_0n^1 \longrightarrow {}_1p^1 + e + \bar{\nu} \qquad \textbf{(13)} $$

y la emisión del positrón va de acuerdo con



$$_1p^1 \longrightarrow {}_0n^1 + e^+ + \nu \qquad (14)$$

donde ν es el neutrino y $\bar{\nu}$ el antineutrino. Estos esquemas de decaimiento concuerdan bien con las experiencias. En 1953 Reines y Cowan lograron obtener una prueba directa de la existencia del antineutrino, y dedujeron entonces las propiedades del neutrino que están acordes con los requerimientos teóricos.

ANTIPROTONES Y ANTINEUTRONES

Las antipartículas como el electrón y el positrón, el neutrino y antineutrino, sugerían la posible existencia de antiprotones y antineutrones. En 1955 Segré y sus colaboradores en la Universidad de California, produjeron *antiprotones* al bombardear una película de cobre con protones acelerados a energías que sobrepasan 6 billones de electrón voltios (BeV). La masa y spin de los antiprotones se encontró que era idéntica con la de los protones, pero la carga era opuesta, es decir, -1. En experimentos análogos, Cork y sus asociados, en 1956, obtuvieron *antineutrones*. Estos son idénticos que los neutrones pero su momento magnético es de signo opuesto. Como los electrones y los positrones, los protones y antiprotones, y los neutrones y antineutrones se anulan entre sí por colisión para dar una diversidad de productos de descomposición.

MESONES E HIPERONES

H. Yukawa predijo en 1935 la existencia de partículas nucleares con una masa intermedia entre la del electrón y el protón. Desde entonces se han encontrado tres clases de partículas, llamadas *mesones* en los rayos cósmicos y en el laboratorio. Una variedad, el *mesón* μ, se ha demostrado que tiene unas 206 veces la masa del electrón y una carga que puede ser positiva o negativa. El mesón π tiene una masa de 270 veces la del electrón, y cargas positivas unas veces y negativas o cero otras. Finalmente, los mesones K tienen una masa de 970 veces la del electrón y su carga puede ser positiva, negativa o cero.

También se han obtenido de los núcleos, partículas cuyas masas son mayores que las del protón, tales como los *hiperones* cuyas masas son de unas 2180, 2330 y 2580 veces la del electrón en reposo. Algunas de estas partículas son eléctricamente neutras, y otras tienen carga positiva o negativa.

Los mesones e hiperones tienen una vida media muy corta. Dependiendo de su naturaleza, los mesones se descomponen en otros de su clase, en electrones, positrones, neutrinos, antineutrinos y rayos γ. Los hiperones a su

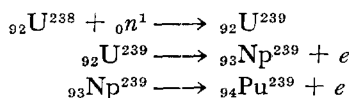
vez dan origen a otros hiperones, mesones, neutrones y protones. El descubrimiento de estas partículas complica aún más una situación, ya en sí bastante compleja. Hemos visto que el núcleo se puede considerar constituido de protones y neutrones. Al mismo tiempo puede dar partículas α, electrones, positrones, neutrinos, antineutrinos, antiprotones, antineutrones, mesones e hiperones. Se desconoce cómo se originan todas estas partículas, ya que no existe una teoría que explique satisfactoriamente la estructura del núcleo atómico y sus fuerzas de enlace.

FISION NUCLEAR

Para las reacciones nucleares descritas con anterioridad el cambio de masa producido por el bombardeo de un núcleo es siempre pequeño, y unas veces incrementa dicha masa o bien pierde algo de la misma según que haya captura o emisión de una partícula, pero nunca hay una ruptura del núcleo que ocasione su fragmentación en masas mucho menores. Sin embargo, en 1934 Enrico Fermi descubrió que cuando el uranio se bombardeaba con neutrones térmicos se producían electrones y algunos productos extraños de fisión. En 1939 Hahn y Strassmann observaron que lo que sucede entonces es una *ruptura* del núcleo de uranio para formar fragmentos que tienen una masa y número atómico considerablemente menor al de este elemento. Así encontraron que los dos fragmentos principales de la fisión del uranio ($Z = 92$) eran el bario ($Z = 56$) y el lantanio ($Z = 57$). Este proceso es, por tanto, no una transformación pequeña del núcleo, sino un bombardeo drástico de éste, que logra deshacerlo en fragmentos considerablemente menores.

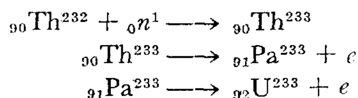
La investigación posterior ha permitido establecer que de los diversos isótopos del uranio, uno de los responsables de la fisión es el U^{235}. A la fragmentación del átomo acompaña la emisión de una enorme cantidad de energía. Las mediciones indican que la energía liberada es de 4×10^{12} cal por átomo gramo roto. Este enorme valor hace que se considere a la energía atómica como una fuente de potencia. Sin embargo, la realización de tal perspectiva se enfrenta con una dificultad. El uranio común consiste de un 99.28% de U^{238}, 0.71% de U^{235} y alrededor de 0.01% de U^{234}. Para lograr desde esta mezcla isotópica el U^{235} deseado, se requieren métodos de separación que den cantidades apreciables de este isótopo. Estos métodos se han desarrollado y se encuentran bajo el cuidado de la Comisión de Energía Atómica de Estados Unidos.

El U^{238} se hace fisionable por conversión en Pu^{239} mediante el bombardeo neutrónico, con el cual tienen lugar el conjunto de reacciones siguiente:



$$ {}_{92}U^{238} + {}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{92}U^{239} $$
$$ {}_{92}U^{239} \longrightarrow {}_{93}Np^{239} + e $$
$$ {}_{93}Np^{239} \longrightarrow {}_{94}Pu^{239} + e $$

es decir, el U^{238} se transforma en U^{239} por captura de un neutrón, el cual es radioactivo, y pasa por emisión de un electrón en el elemento transuránico denominado neptunio. Este, a su vez, es radioactivo también y emite otro electrón para dar entonces el plutonio de número atómico 94. El plutonio de igual manera que el U^{235} lleva a cabo una fisión. Otro isótopo fisionable es el U^{233}, que se obtiene desde el Th^{232} mediante irradiación con neutrones lentos. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

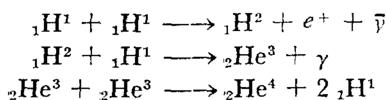


$$
\begin{aligned}
{}_{90}\mathrm{Th}^{232} + {}_{0}n^{1} &\longrightarrow {}_{90}\mathrm{Th}^{233} \\
{}_{90}\mathrm{Th}^{233} &\longrightarrow {}_{91}\mathrm{Pa}^{233} + e \\
{}_{91}\mathrm{Pa}^{233} &\longrightarrow {}_{92}\mathrm{U}^{233} + e
\end{aligned}
$$

FUSION NUCLEAR

De los cálculos dados en la página 748, resulta evidente que se obtienen unas cantidades enormes de energía en la formación de núcleos más pesados a partir de elementos más ligeros como son el hidrógeno, deuterio y helio, es decir, por *fusión* de los átomos ligeros en otros de mayor masa. Este proceso de fusión es el responsable de la energía radiante del sol y de la energía liberada en la bomba de hidrógeno.

En el caso solar se cree que la energía se origina como consecuencia de las reacciones termonucleares



$$
\begin{aligned}
{}_{1}\mathrm{H}^{1} + {}_{1}\mathrm{H}^{1} &\longrightarrow {}_{1}\mathrm{H}^{2} + e^{+} + \bar{\nu} \\
{}_{1}\mathrm{H}^{2} + {}_{1}\mathrm{H}^{1} &\longrightarrow {}_{2}\mathrm{He}^{3} + \gamma \\
{}_{2}\mathrm{He}^{3} + {}_{2}\mathrm{He}^{3} &\longrightarrow {}_{2}\mathrm{He}^{4} + 2\,{}_{1}\mathrm{H}^{1}
\end{aligned}
$$

en las cuales el cambio energético total es 26 MeV, y el efecto neto es la conversión de cuatro protones a un núcleo de He^4. En las estrellas más calientes tiene lugar la misma reacción neta pero por un mecanismo intermedio en el que se utiliza al carbono, nitrógeno y oxígeno. En ausencia de protones, los núcleos de He^4 se pueden fusionar para formar Be^8, que es capaz de reaccionar para formar elementos aún más pesados.

APLICACIONES

Muchos de los isótopos y partículas nucleares descritas en este capítulo encuentran una extensa aplicación en los campos de física, química, biología y medicina. Hemos visto cómo las partículas α, neutrones, protones y deuterones pueden servir como proyectiles en la trasmutación de los elementos, para la producción de la radioactividad artificial, y para la fisión nuclear. Los rayos γ se emplean en medicina para tratamiento del cáncer y también se emplean en estudios nucleares. En la primera aplicación el radón que resulta de la descomposición del radio, se recoge, comprime y sella en ampollas diminutas que se utilizan para tratar las áreas infectadas.

Los elementos radioactivos naturales y artificiales han sido empleados para determinar la solubilidad de las sales difícilmente solubles, y estimar el área superficial de los absorbentes. Ambas de estas aplicaciones dependen del hecho de que un elemento radioactivo agregado al mismo elemento estable, se mantendrá en una relación definida independientemente del estado en que dicho elemento pueda encontrarse. En consecuencia, cuando por ejemplo, una traza de plomo radioactivo se agrega a una solución de plomo ordinario, y este elemento se precipita bien sea como sulfato, o cromato, una determinación de la radioactividad del filtrado, da la concentración del plomo aún disuelto. Análogamente, de la actividad de un material absorbido de una mezcla de isótopos estables y radioactivos es posible estimar el grado de absorción, el número de moléculas absorbidas y el área cubierta por éstas.

Se han empleado isótopos estables y radioactivos para seguir el curso de las reacciones químicas y fisiológicas. Usadas de esta manera estas sustancias se conocen como *trazadores isotópicos.* El deuterio y los isótopos de carbono, oxígeno y nitrógeno, se han empleado para aclarar el mecanismo de las reacciones, y seguir el curso que toman estos elementos al pasar por un organismo animal. En el primer caso se miden las velocidades de reacción con las especies isotópicas ordinarias, luego se incorporan los isótopos más ligeros o pesados, y se vuelven a determinar las velocidades. De tales datos frecuentemente es posible deducir el camino seguido por la reacción, y de aquí el mecanismo. En el trabajo fisiológico se acostumbra utilizar isótopos no comunes incorporados en diversos alimentos, tales como D y O en agua o carbohidratos, N en proteínas, C en carbohidratos o grasas, para alimentar a los animales, y luego se estiman las concentraciones de éstos en los diversos órganos. De la acumulación de cualquiera de estos trazadores en un órgano es factible decidir a dónde va cada alimento. También de esta manera se han utilizado al fósforo y al yodo radioactivos.

Otra aplicación interesante de los isótopos es en las *reacciones de intercambio.* Cuando un compuesto que contiene grupos hidroxilo y carboxílico se coloca en agua pesada, se encuentra que el deuterio se intercambia por los átomos de hidrógeno ordinario en estos compuestos, hecho que indica que el hidrógeno no se halla estático, sino que se ioniza y es reemplazado por átomos de deuterio. Un intercambio análogo tiene lugar con los hidrógenos del acetileno, acetona y cloroformo, pero no en algunos hidrocarburos parafínicos. De igual manera se encuentra que varios halógenos intercambian con sus iones en solución lo que indica un equilibrio móvil en acción, excepto en los haluros alcalinos. Un hecho de relieve puesto de manifiesto por estudios de intercambio, es que los átomos de azufre en los sulfatos no se intercambian mientras que lo contrario sucede con los tiosulfatos. Mientras que no hay intercambio entre los iones manganoso y permanganato, hay uno muy rápido entre los iones manganoso y mangánico.

REFERENCIAS

1. Calvin *et al., Isotopic Carbon,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1949.
2. Friedlander y Kennedy, *Introduction to Radiochemistry,* John Wiley & Sons, Inc., Princeton, Nueva Jersey, 1955.
3. A. Glassner, *Introduction to Nuclear Science,* D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, Nueva Jersey, 1961.
4. I. Kaplan, *Nuclear Physics,* Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1955.
5. Pollard y Davidson, *Applied Nuclear Physics,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1951.
6. R. S. Shankland, *Atomic and Nuclear Physics,* The Macmillan Company, Nueva York, 1960.
7. Wahl y Bonner, *Radioactivity Applied to Chemistry,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1951.
8. A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1960, capítulos 50 y 51.
9. Whitehouse y Putnam, *Radioactive Isotopes,* Oxford University Press, Londres, 1953.

PROBLEMAS

1. ¿Cuántos protones y neutrones hay en un núcleo de plomo, de masa atómica 206?

2. Suponiendo que el núcleo del problema 1 está constituido de partículas α y neutrones. ¿Cuántas partículas de cada clase se hallarán presentes?

3. El uranio de masa 235, lleva a cabo la desintegración radioactiva natural con la emisión de una partícula α. (a) ¿Cuál es la masa y el número atómico del producto? (b) ¿Cuál es el elemento formado? *Respuesta:* (b) Torio.

4. El Pu^{241} es radioactivo y se descompone con la emisión de una partícula β. (a) ¿Cuál es la masa y el número atómico del producto? (b) ¿Cuál es el elemento formado?

5. El Rn^{222} tiene un período de vida media de 3.83 días. ¿Qué fracción de la muestra quedará sin descomponer después de diez días? *Respuesta:* 0.164.

6. Para el Na^{24}, $t_{1/2} = 14.8$ h. ¿En cuanto tiempo una muestra de esta sustancia perderá un 90% de su intensidad radioactiva?

7. Una muestra de I^{133} radioactivo dio con un contador Geiger 3150 impulsos por min^{-1} después de cierto tiempo, y 3055 impulsos min^{-1} exactamente una hora más tarde. Hallar el período de vida media de este elemento.

8. Se coloca un g de Ra en un tubo de vacío cuyo volumen es 5 cc. Suponiendo que cada núcleo de Ra da 4 átomos de He, que quedan retenidos en el tubo, ¿cuál será la presión parcial de He producido al final de un año, si la temperatura es de 27°C? El período de vida media del Ra es 1590 años. *Respuesta:* 28.5 mm Hg.

9. La velocidad de descomposición radioactiva que corresponde a 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo se llama un *curie.* ¿Qué peso de Ra^{226}, cuyo período

de vida media es de 1620 años, se precisará para dar un *milicurie* de radiación? *Respuesta:* 10^{-3} g.

10. ¿Qué peso de Ra^{225} cuyo $t_{1/2} = 14.8$ días, se requiere para dar un milicurie de radiación?

11. Una muestra de sustancia radioactiva presenta una intensidad de 2.30 milicuries al cabo de un tiempo t, y una intensidad de 1.62 milicuries 600 seg después. ¿Cuál es el período de vida media del material radioactivo?

12. El $_{89}Ac^{228}$ es un isótopo que aparece en una de las series radioactivas naturales. ¿A cuál de ellas pertenece?

13. ¿A qué serie radioactiva pertenece el $_{89}Ac^{227}$?

14. Calcular en MeV la energía equivalente a un peso atómico gramo de electrones en reposo. *Respuesta:* 0.511 MeV.

15. Teniendo en cuenta la variación de masa del electrón con la velocidad, calcular en MeV la energía total equivalente de un peso atómico gramo de electrones que se mueven con una velocidad igual a la mitad de la luz. ¿Qué fracción de la energía total es la energía cinética de los electrones?

16. Repetir el problema 12 para electrones que se mueven con una velocidad igual a 0.9 de la luz.

17. El peso atómico del $_{36}Kr^{84}$ es 83.9115. Calcular: (a) el defecto de masa; (b) la energía de enlace en MeV, y (c) la energía de enlace en MeV por nucleón, para este isótopo. *Respuesta:* (c) 8.71 MeV.

18. Para el $_{92}U^{238}$ la energía de enlace por nucleón es 7.576 MeV. ¿Cuál es el peso atómico de este isótopo?

19. Cuando se bombardea el $_{3}Li^{6}$ con neutrones, emite partículas α. Escribir una ecuación balanceada de la reacción nuclear involucrada.

20. Al bombardear el $_{36}Kr^{82}$ con deuterones, se emiten protones. Escribir la ecuación para la reacción nuclear.

21. El bombardeo del $_{79}Au^{197}$ con neutrones da origen al $_{79}Au^{198}$. Esta última sustancia es radioactiva y emite electrones. Escribir las ecuaciones para este proceso.

22. El $_{13}Al^{27}$ por el bombardeo con partículas α da origen al $_{15}P^{30}$, que es radioactivo y emite un positrón. Escribir las ecuaciones de las reacciones nucleares comprendidas.

23. El $_{94}Pu^{239}$ captura un neutrón para formar el $_{94}Pu^{240}$. Este último captura otro neutrón para dar el $_{94}Pu^{241}$ radioactivo, que se descompone con la emisión de un electrón. Escribir las ecuaciones de los cambios nucleares.

24. Para la reacción termonuclear $4\ _{1}H^{1} \rightarrow\ _{2}He^{4}$ la energía liberada es de 26 MeV por peso atómico gramo de He formado. A su vez, el calor de combustión de un gramo de carbón es de unas 7200 cal por gramo. ¿Cuántas toneladas de carbón se requerirán para producir igual cantidad de energía?

18

MECANICA ESTADISTICA

Un sistema macroscópico está compuesto de gran número de constituyentes microscópicos, tales como átomos, moléculas, o iones. La termodinámica define las propiedades de equilibrio de un sistema macroscópico, en función de las variables de que depende. Así la energía de un gas varía con la temperatura, volumen y número de moles del gas presente. Las propiedades del sistema se hallan determinadas para valores fijos de las variables y cambian si lo hacen éstas. Además, las propiedades se evalúan cuando se hacen mediciones macroscópicas seguras, pero la termodinámica nunca presenta interés acerca de la naturaleza, estructura y estados energéticos de los constituyentes microscópicos, ni acerca de la forma en que estos últimos factores se combinan para dar las propiedades macroscópicas del sistema observado.

Es evidente que las propiedades termodinámicas de un sistema no son independientes de la naturaleza y estado de los constituyentes microscópicos que lo componen. Por tanto, debe ser posible calcular las propiedades macroscópicas de los sistemas, mediante la suma adecuada de las microscópicas. *La mecánica estadística* es el área de la ciencia que concierne con este problema, tanto para los sistemas que se encuentran en equilibrio o fuera de él. Aquí trataremos únicamente con los aspectos del equilibrio.

LA PROBABILIDAD TERMODINAMICA DE UN SISTEMA

Consideremos el sistema constituido de N partículas distinguibles e idénticas, tales como las moléculas de los gases, a la temperatura T, volumen V

y una energía total E. En este sistema, no todas las partículas tienen la misma energía promedio E/N. Si cada partícula posee n niveles energéticos disponibles, entonces existirá una distribución de las partículas entre dichos niveles tal, que para el de energía ε_0 existen n_0, en el de energía ε_1 hay n_1, y así sucesivamente. La distribución no altera el hecho de que la suma de las partículas existentes es N, es decir:

$$\Sigma n_i = N \tag{1}$$

y la energía total del sistema es E; por tanto,

$$\Sigma n_i \varepsilon_i = E \tag{2}$$

Es evidente que existen muchas maneras por las cuales las partículas se distribuyen entre los diversos niveles, satisfaciendo siempre las ecuaciones (1) y (2). Ahora nos hallamos interesados en el número posible de tales distribuciones. El problema es análogo al del reparto de N bolas enumeradas entre n cajas, de forma que una de éstas contenga n_0 bolas, la segunda n_1, etc. La respuesta matemática del problema es

$$W' = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2! \cdots n_n!} \tag{3}$$

donde W' es el número de arreglos posibles, $N!$ es el factorial de N y representa el producto $(1 \times 2 \times 3 \times 4 \cdots N)$, e igual significado tienen los términos del denominador. Así, si $N = 6$ y $n_0 = 1$, $n_1 = 2$, $n_2 = 3$, resulta

$$W' = \frac{1 \times 2 \times 3 \times 4 \times 5 \times 6}{1(1 \times 2)(1 \times 2 \times 3)} = 60$$

A la cantidad W' se designa como *probabilidad termodinámica* de un sistema de partículas distinguibles. Al tomar logaritmos de ambos lados, la ecuación (3) resulta

$$\begin{aligned} \ln W' &= \ln N! - [\ln n_0! + \ln n_1! + \ln n_2! + \cdots \ln n_n!] \\ &= \ln N! - \Sigma \ln n_i! \end{aligned} \tag{4}$$

Cuando N es grande, por ejemplo el número de Avogadro, el valor de $\ln N!$ resulta aproximable por la fórmula de Stirling, es decir,

$$\ln N! = N \ln N - N \tag{5}$$

Bajo estas condiciones, n_i es grande también, y de aquí

$$\begin{aligned} \Sigma \ln n_i! &= \Sigma n_i \ln n_i - \Sigma n_i \\ &= \Sigma n_i \ln n_i - N \end{aligned} \tag{6}$$

Al sustituir las ecuaciones (5) y (6) en (4), la última se transforma en

$$\begin{aligned} \ln W' &= N \ln N - N - \Sigma n_i \ln n_i + N \\ &= N \ln N - \Sigma n_i \ln n_i \end{aligned} \tag{7}$$

LA DISTRIBUCION MAS PROBABLE

Se demuestra en mecánica estadística que la distribución más probable de partículas en un sistema, es aquélla que hace que W' sea máximo. Pero las condiciones del máximo son que $\delta W'$, y de aquí, $\delta \ln W'$ deben ser iguales a cero. Al aplicar esta condición a la ecuación (7) obtenemos

$$\delta \ln W' = \delta \Sigma n_i \ln n_i = 0$$

y por tanto

$$\Sigma (1 + \ln n_i) \delta n_i = 0 \tag{8}$$

Al mismo tiempo, resulta de las ecuaciones (1) y (2), teniendo en cuenta que N y E son constantes, que

$$\Sigma \delta n_i = 0 \tag{9}$$

$$\Sigma \varepsilon_i \delta n_i = 0 \tag{10}$$

Si las dos últimas ecuaciones se multiplican por los coeficientes indeterminados α' y β, y se suman a la ecuación (8), resulta

$$\Sigma (\ln n_i + 1 + \alpha' + \beta \varepsilon_i) \delta n_i = 0$$

ó

$$\Sigma (\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) \delta n_i = 0 \tag{11}$$

donde $\alpha = \alpha' + 1$. Pero con las restricciones impuestas por la constancia de E y N, las variaciones de n_i pueden tener lugar de forma independiente, sin necesidad de que valgan cero. En consecuencia, para satisfacer la ecuación (11), cada término de la sumatoria debe ser igual a cero. Por lo tanto,

$$\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

y

$$n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} \tag{12}$$

El valor del término $e^{-\alpha}$ se encuentra mediante la ecuación (1). Como

$$N = \Sigma n_i = e^{-\alpha} \Sigma e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\Sigma e^{-\beta \varepsilon_i}} \tag{13}$$

También al utilizar la ecuación (2) en la determinación de la energía de un gas, se demuestra que

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{14}$$

donde k es la constante de Boltzmann. Al colocar las ecuaciones (13) y (14) en (12), resulta

$$n_i = \frac{Ne^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

ó

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad \textbf{(15)}$$

Para lograr una generalización de la ecuación (15) es necesario introducir ligeras modificaciones. En la discusión anterior hemos admitido de una forma tácita que cada nivel energético está sin degeneración, es decir, está constituido de un solo nivel. Sin embargo, si no sucede esto, debemos asignar a cada nivel cierto peso estadístico, g_i, y la ecuación (15) se convierte en

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad \textbf{(16a)}$$

$$= \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{Q} \quad \textbf{(16b)}$$

donde

$$Q = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad \textbf{(17)}$$

se denomina *función de partición* del sistema.

La ecuación (16) se conoce como *ley de la distribución de Boltzmann,* y da, a una temperatura cualquiera T, la fracción de partículas en un sistema que en el estado más probable o estado de equilibrio posee la energía ε_i. Esta ecuación nos da la distribución más probable de partículas de un sistema entre todos los niveles de energía disponibles.

LA FUNCION DE PARTICION

La relación del número de partículas en un estado cualquiera ε_i, relativo a otro de energía ε_0, se deduce a partir de la ecuación (16a), que es

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT}}$$

$$= \frac{g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT}}{g_0} \quad \textbf{(18)}$$

Es conveniente, por razones de cálculo, considerar a $\varepsilon_0 = 0$ y tomar todos los restantes valores con relación a este estado base. Con ello, la ecuación (18) nos da

$$n_i = \frac{n_0}{g_0} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad \textbf{(19)}$$

y al sustituir esta ecuación en (1), obtenemos para N

$$\begin{aligned} N &= \frac{n_0}{g_0} g_0 + \frac{n_0}{g_0} g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + \frac{n_0}{g_0} g_2 e^{-\epsilon_2/kT} + \cdots \\ &= \frac{n_0}{g_0} (g_0 + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + g_2 e^{-\epsilon_2/kT} + \cdots) \\ &= \frac{n_0}{g_0} \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT} \\ &= \frac{n_0}{g_0} Q \end{aligned} \tag{20}$$

Como veremos en seguida, es posible expresar las propiedades termodinámicas del sistema en función de Q y de las derivadas $(\partial \ln Q/\partial T)_V$ y $(\partial^2 \ln Q/\partial T^2)_V$. Se puede demostrar por diferenciación de la ecuación (17) que

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{Q'}{Q}\right) \tag{21}$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_V = \frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{Q''}{Q}\right) - \left(\frac{Q'}{Q}\right)^2 - 2\left(\frac{Q'}{Q}\right)\right] \tag{22}$$

donde

$$Q' = \sum g_i \left(\frac{\epsilon_i}{kT}\right) e^{-\epsilon_i/kT} \tag{23}$$

y

$$Q'' = \sum g_i \left(\frac{\epsilon_i}{kT}\right)^2 e^{-\epsilon_i/kT} \tag{24}$$

En consecuencia, cuando sea necesario, se puede obtener Q y sus derivadas por las sumatorias de las ecuaciones (17), (23) y (24).

SISTEMAS DE PARTICULAS INDEPENDIENTES

En la discusión que sigue nos confinaremos a los sistemas de partículas independientes, es decir, aquéllos donde no existe interacción entre sus constituyentes elementales y cuya energía total es simplemente una suma de energías individuales. Los sistemas que satisfacen con esta condición son los gases ideales, y de aquí que las relaciones que se obtengan se aplicarán únicamente a ellos. En relación a esto, debe recordarse que la energía de los gases ideales es independiente de la presión y volumen, siendo función únicamente de la temperatura y cantidad de gas considerados.

Además, en lo que sigue tomaremos el número de Avogadro N, de manera que las expresiones dadas correspondan en todas las ocasiones a 1 mol de gas.

LA ENERGIA DE UN SISTEMA

Si designamos por E a la energía total de un sistema y E_0 la correspondiente al estado base. Entonces

$$E - E_0 = \Sigma n_i \varepsilon_i \tag{25}$$

donde n_i es el número de partículas presentes en el nivel energético ε_i relativo al estado base, y la sumatoria se efectúa para todos los estados presentes. La eliminación de n_0/g_0 entre las ecuaciones (19) y (20) da

$$n_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

y de aquí que la ecuación (25) adquiere la expresión

$$E - E_0 = \frac{N}{Q} \sum g_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

$$= \frac{NkT}{Q} \sum g_i \left(\frac{\epsilon_i}{kT}\right) e^{-\epsilon_i/kT}$$

$$= NkT\left(\frac{Q'}{Q}\right) \tag{26}$$

Pero la ec. (21) muestra que

$$(Q'/Q) = T\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V$$

y por lo tanto

$$E - E_0 = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \tag{27}$$

donde la constante de los gases R ha sido reemplazada por kN.

SEPARACION DE LA FUNCION DE PARTICION

Para los sistemas en donde no existe una interacción de las partículas, la energía total del sistema puede escribirse como la suma de la de traslación, rotación, vibración y electrónica, esto es,

$$E = E_t + E_r + E_v + E_e \tag{28}$$

Si usamos ahora la ecuación (27) para expresar cada forma de energía separadamente, obtenemos:

$$E_t - E_{0(t)} = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T}\right)_V \tag{29}$$

$$E_r - E_{0(r)} = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_r}{\partial T}\right)_V \tag{30}$$

$$E_v - E_{0(v)} = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T}\right)_V \tag{31}$$

$$E_e - E_{0(e)} = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_e}{\partial T}\right)_V \tag{32}$$

donde Q_t, Q_r, Q_v y Q_e son las funciones de partición de las energías de traslación, rotación, vibración y electrónica. Al sustituir la ecuación (27) que nos da E, así como las expresiones anteriores de las diversas formas de energía, en la ecuación (28) resulta

$$E_0 + RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = [E_{0(t)} + E_{0(r)} + E_{0(v)} + E_{0(e)}] + RT^2\left[\left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \ln Q_r}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \ln Q_e}{\partial T}\right)_V\right]$$
$$= E_0 + RT^2\left[\frac{\partial \ln (Q_tQ_rQ_vQ_e)}{\partial T}\right]_V$$

y de aquí

$$Q = Q_tQ_rQ_vQ_e \tag{33}$$

La ecuación (33) hace posible considerar por separado cada valor de Q_i, y la contribución que cada uno hace al valor total de una propiedad termodinámica. Esta última se obtiene como una suma de las contribuciones individuales.

LA FUNCION DE PARTICION PARA LA TRASLACION

Hemos visto en el capítulo 14 que las energías de una partícula que se mueve en una caja rectangular cuyas dimensiones son a, b y c, se hallan por medio de la ecuación (54) de aquel capítulo, es decir,

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8\,m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \tag{34}$$

Aquí se reemplazó por E por ε_t para mantener una consistencia en la notación. Para la traslación $g_i = 1$. Q_t está dado por la expresión

$$Q_t = \Sigma e^{-\epsilon_t/kT}$$
$$= \Sigma e^{-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)} e^{-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{b_y^2}{b^2}\right)} e^{-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_z^2}{c^2}\right)} \tag{35}$$

Consideremos ahora el movimiento en la dirección x únicamente. La función de partición Q_x para este movimiento estará dada por

$$Q_x = \sum_{n_x=0}^{n_x=\infty} e^{-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)} \tag{36}$$

Como los niveles de energía se encuentran muy próximos, podemos reem-

plazar la sumatoria de la ecuación (36) por la integral

$$Q_x = \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)} dn_x$$
$$= \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} a \quad (37)$$

Obviamente, se obtienen expresiones análogas en el movimiento según las direcciones de y y z. Así obtenemos desde la ecuación (35)

$$Q_t = Q_x Q_y Q_z$$
$$= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}(abc)$$
$$= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \quad (38)$$

donde V es el volumen del recipiente ocupado por la partícula.

LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS EN LA TRASLACION

Al tomar logaritmos en la ecuación (38) resulta

$$\ln Q_t = \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2} V}{h^3} + \tfrac{3}{2} \ln T \quad (39)$$

y por lo tanto

$$\left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T}\right)_V = \tfrac{3}{2}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (40)$$

Como $E_{0(t)} = 0$, al sustituir la última ecuación en (29) obtendremos

$$E_t = \tfrac{3}{2} RT \quad (41)$$

y

$$H_t = E_t + RT$$
$$= \tfrac{5}{2} RT \quad (42)$$

Desde las cuales

$$C_{v(t)} = \left(\frac{\partial E_t}{\partial T}\right)_V = \tfrac{3}{2} R \quad (43)$$

y

$$C_{p(t)} = \left(\frac{\partial H_t}{\partial T}\right)_P = \tfrac{5}{2} R \quad (44)$$

La entropía de traslación del sistema resulta entonces

$$S_t = S_{0(t)} + \int_0^T \frac{C_{v(t)}}{T} dT \quad (45)$$

donde $S_{0(t)}$ es la entropía de traslación del gas para $T = 0$. Al diferenciar la ecuación (29) respecto a T a V constante resulta

$$C_{v(t)} = \frac{\partial}{\partial T}\left[RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T}\right)_V\right] \qquad \textbf{(46)}$$

que al colocarse en (45) nos da

$$S_t = S_{0(t)} + \int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial T}\left[RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T}\right)_V\right] dT$$

Esta ecuación se integra por partes, con lo cual resulta

$$S_t = S_{0(t)} + RT\left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T}\right)_V + R \ln Q_t - R \ln Q_{0(t)} \qquad \textbf{(47)}$$

donde $Q_{0(t)}$ es el valor de Q_t a $T = 0$. Además se demuestra que

$$S_{0(t)} = R \ln Q_{0(t)} - R \ln N + R$$

y de aquí que la ecuación (47) se transforma en

$$S_t = RT\left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T}\right)_V + R \ln \left(\frac{Q_t}{N}\right) + R \qquad \textbf{(48)}$$

Finalmente, al sustituir el valor de $\ln Q_t$ de la ecuación (39) y $\left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T}\right)_V$ por su valor dado por la ecuación (40), obtendremos

$$S_t = R[3/2 \ln M + 3/2 \ln T + \ln V] + C_1 \qquad \textbf{(49)}$$

donde

$$C_1 = R\left[5/2 + 3/2 \ln\left(\frac{2\pi k}{h^2}\right) - 5/2 \ln N\right] \qquad \textbf{(50a)}$$

$$= -11.073 \text{ cal grado}^{-1} \qquad \textbf{(50b)}$$

y $M = mN$ es el peso molecular del gas.

Se obtiene otra forma de la ecuación (49) al hacer $V = RT/P$. Entonces,

$$S_t = R[3/2 \ln M + 5/2 \ln T - \ln P] + C_2 \qquad \textbf{(51)}$$

donde

$$C_2 = C_1 + R \ln R \qquad \textbf{(52a)}$$

$$= -2.315 \text{ cal grado}^{-1} \qquad \textbf{(52b)}$$

Si conocemos E_t, H_t y S_t, se obtienen con facilidad las energías libres de Helmholtz y de Gibbs. Como $A_t = E_t - TS_t$, obtendremos a partir de las ecuaciones (41) y (49)

$$\frac{A_t}{T} = -R[3/2 \ln M + 3/2 \ln T + \ln V] + (3/2\, R - C_1) \qquad \textbf{(53)}$$

De una manera similar, para $F_t = H_t - TS_t$ obtenemos de las ecuaciones (42) y (51)

$$\frac{F_t}{T} = -R[3/2 \ln M + 5/2 \ln T - \ln P] + (5/2\, R - C_2) \qquad \textbf{(54)}$$

Al usar las ecuaciones anteriores V se expresa en cc, P en atmósferas, y R en el log en atmósferas-cc mol^{-1} $grado^{-1}$. Sin embargo, cuando R no está en forma logarítmica, se puede expresar en calorías mol^{-1} $grado^{-1}$, si deseamos obtener las cantidades termodinámicas en calorías por mol.

El estado estándar para un gas ideal es el de éste a 1 atm de presión. Puesto que E_t, H_t, $C_{p(t)}$ y $C_{v(t)}$ para un gas ideal son independientes de la presión, las ecuaciones (41) a (44) dan directamente estas cantidades para el estado estándar. Sin embargo, para obtener S_t^0, A_t^0 y F_t^0, P debe ser igual a la unidad en las ecuaciones (51) y (54) y $V = RT/P = RT$ en (49) y (53).

GASES MONOATOMICOS

Los gases monoatómicos a temperaturas moderadas son sistemas que presentan sólo traslación. A temperaturas elevadas llevan a cabo una excitación electrónica que debe tenerse en cuenta al calcular la energía, entropía, etc., de estas sustancias. La tabla 18–1 compara las entropías de varios gases raros obtenidas mediante la tercera ley y calculadas mediante la ecuación (51). El acuerdo entre estos dos conjuntos de valores está dentro de la incertidumbre propia de las mediciones de la tercera ley.

TABLA 18–1. Entropías de gases monoatómicos a 25 °C

Gas	S^0 — calorías mol^{-1} $grado^{-1}$	
	Ec. (51)	Tercera ley
Neón	34.95	35.01
Argón	36.99	36.95
Kriptón	39.20	39.17

FUNCIONES TERMODINAMICAS PARA LA ROTACION, VIBRACION Y EXCITACION ELECTRONICA

Si designamos por Q_i a la función de partición para la rotación, vibración o excitación electrónica, entonces la energía correspondiente a Q_i será de acuerdo con la ecuación (27)

$$E_i - E_{0(i)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T}\right)_V \tag{55}$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned} C_{v(i)} &= \frac{\partial}{\partial T}\left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T}\right)_V\right] \\ &= RT\left[2\left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 \ln Q_i}{\partial T^2}\right)_V\right] \end{aligned} \tag{56}$$

Además, como únicamente la traslación contribuye a la presión, $PV = 0$ para los movimientos internos. En consecuencia, para éstos

$$H_i = E_i \tag{57}$$

y

$$C_{p(i)} = C_{v(i)} \tag{58}$$

Al utilizar igual argumento que el empleado en conexión con la entropía de traslación, obtenemos para S_i una expresión parecida a la ecuación (47), es decir,

$$S_i = S_{0(i)} + RT\left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T}\right)_V + R \ln Q_i - R \ln Q_{0(i)}$$

Sin embargo, aquí $S_{0(i)} = R \ln Q_{0(i)}$. De aquí

$$S_i = R \ln Q_i + RT\left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T}\right)_V \tag{59}$$

Además, con $PV = 0$, $F_i = A_i = E_i - TS_i$. Utilizando las ecuaciones (56) y (59) obtendremos

$$F_i - E_{0(i)} = -RT \ln Q_i \tag{60}$$

Como las funciones termodinámicas para la rotación, vibración y excitación electrónica no dependen de la presión, las ecuaciones anteriores dan directamente los valores estándar de éstas. La inspección de las ecuaciones anteriores muestra que para hallar las diversas funciones necesitamos el $\ln Q_i$ y sus derivadas primera y segunda respecto a T. Para obtener éstos necesitamos Q_i como función de T, o datos espectroscópicos que permitan calcular Q_i, Q'_i y Q''_i.

ROTACION

La energía rotacional de una molécula, ε_r, depende del número cuántico rotacional J. Además, para la rotación $g_i = (2J + 1)$. De aquí que la función general de partición para la rotación está dada por

$$Q_r = \Sigma(2J + 1)e^{-\epsilon_r/kT} \tag{61}$$

Sin ninguna simplificación ni supuesto, Q_r se obtiene a partir de los espectros de rotación de una molécula al llevar a cabo la sumatoria de la ecuación (61). Q'_r y Q''_r se obtienen de las sumas indicadas en las ecuaciones (23) y (24). Desde éstas es posible calcular las contribuciones rotacionales a las diversas cantidades termodinámicas.

Este procedimiento, aunque es exacto, es muy laborioso. Así, para hallar Q'_r y Q''_r del $CO(g)$ a 25°C, es necesario tener casi 40 términos para cada cantidad. Por esta razón es deseable simplificar el cálculo para obtener expresiones de Q_r a partir de modelos de la conducta rotacional de una molécula.

Para una molécula diatómica el modelo más simple es un rotador rígido, para el cual la ecuación (17) del capítulo 16 nos da

$$\epsilon_r = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right) J(J+1) \quad \textbf{(62)}$$

La sustitución de la ecuación (62) en (61) nos da

$$Q_r = \Sigma(2J+1)e^{-\alpha J(J+1)} \quad \textbf{(63)}$$

donde

$$\alpha = \frac{h^2}{8\pi^2 IkT} \quad \textbf{(64)}$$

Si suponemos que los niveles de energía se encuentran muy próximos entre sí, lo que será cierto cuando $\alpha \leq 0.01$, entonces la suma en la ecuación (64) puede reemplazarse por la integral

$$Q_r = \frac{1}{\sigma}\int_0^\infty (2J+1)e^{-\alpha J(J+1)}\, dJ \quad \textbf{(65)}$$

donde el factor de simetría, σ, es 2 para moléculas simétricas tales como $O^{16}O^{16}$ ó $Cl^{35}Cl^{35}$, y 1 para las disimétricas como el HCl, CO u $O^{16}O^{18}$. La integración de la ecuación (65) dará

$$Q_r = \frac{1}{\sigma\alpha} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \quad \textbf{(66)}$$

de la cual se deduce

$$\ln Q_r = \ln\left(\frac{8\pi^2 Ik}{\sigma h^2}\right) + \ln T \quad \textbf{(67)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q_r}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \quad \textbf{(68)}$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Q_r}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \quad \textbf{(69)}$$

Estas expresiones se pueden reemplazar en las ecuaciones (55) a (60) para obtener las contribuciones rotacionales a las diversas cantidades termodinámicas.

Cuando $\alpha > 0.01$, la ecuación (66) se modifica por

$$Q_r = \frac{1}{\sigma\alpha}\left(1 + \frac{\alpha}{3} + \frac{\alpha^2}{15}\right) \quad \textbf{(70)}$$

Con ésta, se logran resultados satisfactorios para valores de α hasta de 0.30.

Las ecuaciones (66) ó (70) se aplican también a las moléculas lineales poliatómicas. En estas últimas $\sigma = 1$ si la molécula no tiene ningún plano de simetría, como en el caso NNO, y $\sigma = 2$ si hay un plano de simetría

presente, como, por ejemplo, en OSO. Para las moléculas no lineales rígidas Q_r está dada por

$$Q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma h^3}(8\pi^2 k)^{3/2}(I_1 I_2 I_3)^{1/2} T^{3/2} \qquad (71)$$

donde I_1, I_2 e I_3 son los momentos de inercia principales de las moléculas para la rotación respectiva alrededor de los ejes x, y y z. Aquí σ es el número de posiciones equivalentes de la molécula cuando ésta gira alrededor de los ejes de coordenadas. Así, para el H_2S o el H_2O, $\sigma = 2$; para el NH_3 ó AsH_3, $\sigma = 3$; para el CH_4, $\sigma = 12$; mientras que para el SF_6, $\sigma = 24$.

El uso de las ecuaciones anteriores se ilustran con el cálculo de la entropía estándar del CO(g) a 25°C. A esta temperatura el CO está aún en sus niveles electrónicos y de vibración mínimos, y de aquí $S^0 = S^0_t + S^0_r$. De la ecuación (51) hallamos que $S^0_t = 35.93$ ue mol^{-1}. La suma directa de los niveles rotacionales observados espectroscópicamente da $Q_r = 112.89$ y $Q'_r = 112.66$. Al sustituir la ecuación (21) en (59), la expresión de S^0_r nos da

$$\begin{aligned} S^0_r &= R\left[\ln Q_r + \frac{Q'}{Q}\right] \\ &= 1.9872\left[\ln 112.89 + \frac{112.66}{112.89}\right] \\ &= 11.38 \text{ ue mol}^{-1} \end{aligned}$$

Por lo tanto, $S^0 = 35.93 + 11.38 = 47.31$ ue mol^{-1} a 25°. Si en vez de la suma directa empleamos la ecuación (66) que nos da Q_r del rotador rígido con $I = 14.49 \times 10^{-40}$ g cm^2 y $\sigma = 1$, entonces resulta $Q_r = 107.27$. De aquí que por la combinación de las ecuaciones (68) y (59) obtendremos

$$\begin{aligned} S^0_r &= R[\ln Q_r + 1] \\ &= 1.9872[\ln 107.27 + 1] \\ &= 11.28 \text{ ue mol}^{-1} \end{aligned}$$

y $S^0 = 35.93 + 11.28 = 47.21$ ue mol^{-1}. El uso de la ecuación (70) para calcular Q_r no mejora el resultado significativamente.

VIBRACION

Una molécula diatómica tiene solamente un modo y una sola frecuencia fundamental de vibración ν_0. Considerada como un oscilador armónico, la energía vibracional de tal molécula está dada por la ecuación (22) del capítulo 16, es decir,

$$\begin{aligned} \varepsilon'_v &= (v + \tfrac{1}{2})h\nu_0 \\ &= \tfrac{1}{2}h\nu_0 + vh\nu_0 \\ &= \varepsilon_{0(v)} + \varepsilon_v \end{aligned}$$

donde $\varepsilon_{0(v)} = \frac{1}{2} h\nu_0$ es la energía del punto cero del oscilador, y

$$\varepsilon_v = vh\nu_0 \tag{72}$$

es la energía del oscilador relativa al estado base. Como para la vibración $g_i = 1$, la función de partición vibracional de tal molécula es

$$Q_v = \Sigma e^{-vh\nu_0/kT} \tag{73}$$

Si ahora hacemos

$$u = \frac{h\nu_0}{kT} \tag{74}$$

entonces la suma mostrada en la ecuación (73) se puede evaluar y nos da

$$Q_v = \frac{1}{1 - e^{-u}} \tag{75}$$

La diferenciación de este último, respecto a T para V constante nos da

$$\left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{u}{e^u - 1}\right) \tag{76}$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Q_v}{\partial T^2}\right)_V = \frac{1}{T^2}\left[\frac{u^2 e^u}{(e^u - 1)^2} - \frac{2u}{e^u - 1}\right] \tag{77}$$

Cuando se sustituyen las ecuaciones (73) a (75) en (55) a (60), se obtienen expresiones analíticas de las contribuciones vibracionales a las diversas propiedades termodinámicas.

La labor involucrada al usar estas ecuaciones para los cálculos se evita con las tablas disponibles para el oscilador armónico que da para los valores de u ó $\bar{\nu}/T$ los correspondientes de $(E - E_0)_v/T$, $(F - E_0)_v/T$, y $C_{v(v)}$. De los dos primeros, es posible calcular S_v utilizando la relación

$$S_v = \frac{(E - E_0)_v}{T} - \frac{(F - E_0)_v}{T}$$

puesto que $PV = 0$. De aquí para la vibración $H_v = E_v$, $A_v = F_v$ y $C_{p(v)} = C_{v(v)}$.

Las moléculas poliatómicas lineales que contienen n átomos poseen $3n - 5$ modos de vibración, mientras que las no lineales tienen $3n - 6$ modos. En consecuencia, tales moléculas también poseen estos números de frecuencias de vibración fundamental. Al tratar con ellas, es usual utilizar las ecuaciones anteriores para cada modo vibracional en forma separada, y sumar entonces las contribuciones separadas a fin de obtener la total debida a la vibración para una propiedad termodinámica particular. Se ilustra este procedimiento con el ejemplo siguiente. Supongamos que se desea hallar S^0 del $CO_2(g)$ a 25°C. Este gas es de molécula lineal y por tanto posee $(3 \times 3 - 5) = 4$ frecuencias de vibración fun-

TABLA 18–2. Entropía vibracional del $CO_2(g)$ a 25°C

$\bar{\nu}$	$\frac{\bar{\nu}}{T}$	$\frac{(E^0 - E_0^0)_v}{T}$	$\frac{(F^0 - E_0^0)_v}{T}$	S_v^0
672.3	2.255	0.2618	−0.0791	0.341
672.3	2.255	0.2618	−0.0791	0.341
1351.2	4.532	0.0192	−0.0029	0.022
2396.4	8.038	0.0002	−0.0000	0.000
			Total	0.704

damentales. Los números de onda son $\bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_2 = 672.3$, $\bar{\nu}_3 = 1351.2$ y $\bar{\nu}_4 = 2396.4$. Con estas frecuencias y las tablas mencionadas antes, se obtienen los resultados que se muestran en la tabla 18–2. De aquí que la contribución vibracional a la entropía del $CO_2(g)$ a 25°C es 0.70 ue mol^{-1} sobre un total de $S^0_{25°C} = 51.05$ ue mol^{-1}.

LA FUNCION DE PARTICION ELECTRONICA

La función de partición electrónica está dada por

$$Q_e = \Sigma g_i e^{-\varepsilon_e/kT} \tag{78}$$

donde ε_e es la energía electrónica referida al estado base. A temperaturas ordinarias la mayoría de los átomos y moléculas se encuentran en el estado base y, por tanto, $\varepsilon_e = 0$ y $Q_e = g_0$. Sin embargo, no sucede siempre así. En un caso cualquiera, se emplea siempre una suma para hallar Q_e, Q_e' y Q_e''.

La tabla 18–3 muestra datos e ilustra los cálculos de Q_e, Q_e' y Q_e'' del Ni(g) a 25°C. Aquí $g_i = (2J + 1)$, donde J es el subíndice del término espectral, y $\bar{\nu}$ es la frecuencia en cm^{-1} de los niveles de energía referidos al estado base. Conociendo los valores de Q_e, Q_e' y Q_e'' es po-

TABLA 18–3. Cálculo de Q_e, Q_e' y Q_e'' para el Ni(g) a 25°C

Término espectral	g_i	$\bar{\nu}$ – cm^{-1}	$\epsilon_e \times 10^{14}$	$g_i e^{-\epsilon_e/kT}$	$g_i \left(\frac{\epsilon_e}{kT}\right) e^{-\epsilon_e/kT}$	$g_i \left(\frac{\epsilon_e}{kT}\right)^2 e^{-\epsilon_e/kT}$
$^3F_4$	9	0	0	9.0000	0	0
$^3D_3$	7	204.82	4.0672	2.6061	2.5750	2.5445
$^3D_2$	5	879.82	17.471	0.0717	0.3044	1.2921
$^3F_3$	7	1322.15	26.453	0.0113	0.0729	0.4685
$^3D_1$	3	1713.11	34.018	0.0008	0.0063	0.0521
$^3F_2$	5	2216.55	44.014	0.0001	0.0012	0.0128
			Suma	11.6900	2.9598	4.3700

sible calcular todas las contribuciones electrónicas a las funciones termodinámicas por medio de las ecuaciones (55) a (60). También aquí $PV = 0$ y todas las cantidades obtenidas corresponden a los estados estándar.

RESULTADOS DE LOS CALCULOS ESTADISTICOS

La tabla 18-4 nos da una comparación de los valores S^0 a 25°C para los gases ideales, obtenida por mediciones de la tercera ley y por cálculo estadístico. En todos los gases enumerados, excepto en los cuatro últimos, la concordancia es buena. En el caso del CO y N_2O los resultados de la tercera ley son menores que los estadísticos. La explicación propuesta para esta discrepancia es que a $T = 0$ los cristales de dichas sustancias no son perfectos. De aquí que el supuesto $S_0^0 = 0$ no es válido y los resultados de la tercera ley se cree que en consecuencia están en error. Por otra parte, para las dos últimas moléculas, los valores estadísticos son demasiado bajos, por lo cual se busca una explicación en las ideas de rotación libre y restringida de los grupos. Al calcular la contribución rotacional de una molécula, se tomó en cuenta únicamente su rotación como un solo conjunto. Pero en éstas y otras moléculas es posible la rotación de grupos de átomos como una unidad alrededor de otros grupos a los cuales se mantienen unidas por enlaces simples. Así en el CH_3—Cd—CH_3, los grupos metílicos pueden girar alrededor de los enlaces que los unen al Cd, y análo-

TABLA 18-4. Comparación de la tercera ley y entropía estadística de los gases ideales a 25°C

Sustancia	S^0 — ue mol^{-1}	
	Tercera ley	Estadística
$AsFe_3$	69.05	69.08
CO_2	51.11	51.05
CH_4	44.46	44.47
Cl_2	53.31	53.31
HCl	44.47	44.66
H_2S	49.10	49.10
N_2	45.93	45.77
NH_3	45.96	45.98
O_2	49.10	49.01
SO_2	59.24	59.29
CO	46.22	47.31
N_2O	51.43	52.55
CH_3—Cd—CH_3	72.40	69.42
CH_3—CCl_3	76.22	74.05

gamente sucede en el CH_3—CCl_3, donde CCl_3 gira alrededor de su enlace de unión con el CH_3. Tales rotaciones a veces son libres y otras se ven obstaculizadas por las barreras de energía potencial. En ambos casos, dicha rotación contribuye a las funciones termodinámicas y debe tomarse en cuenta en los cálculos.

Pitzer y Brewer,[1] así como Aston [2] han discutido con detalle esta teoría. En el caso del CH_3—Cd—CH_3 la teoría enseña que la rotación interna de los grupos metílicos es libre, y que esta rotación contribuye 2.93 ue mol^{-1} al S^0 a 25°C. Al hacer esta corrección obtenemos $S^0 = 69.42 + 2.93 = 72.35$ ue mol^{-1}, resultado que concuerda con el valor de la tercera ley termodinámica. Por otra parte, se demuestra que la rotación de los grupos del CH_3—CCl_3 se halla obstaculizada y que hay una barrera de potencial de $V_0 = 2967$ calorías por mol^{-1}. Con esta barrera se calcula una contribución de 2.16 ue mol^{-1} para el S^0, de donde obtenemos $S^0 = 74.05 + 2.16 = 76.21$ ue mol^{-1}, en excelente concordancia con el valor de la tercera ley que es 76.22 ue.

Muy pocas moléculas muestran una rotación interna libre, en la mayoría de los casos ésta se ve impedida por barreras de energía potencial cuyo valor fluctúa de cientos a miles de calorías por mol.

CALCULO ESTADISTICO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Para la traslación

$$\begin{aligned} F_t^0 &= H_t^0 - TS_t^0 \\ &= E_t^0 + RT - TS_t^0 \end{aligned}$$

Si insertamos en esta expresión la ecuación (29) que nos proporciona E_t^0 y la (48) que nos da S_t^0 resulta

$$\begin{aligned} F_t^0 &= RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_t^0}{\partial T}\right)_V + RT - RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_t^0}{\partial T}\right)_V - RT\ln\left(\frac{Q_t^0}{N}\right) - RT \\ &= -RT\ln\left(\frac{Q_t^0}{N}\right) \end{aligned} \qquad (79)$$

donde Q_t^0 es la función de partición del estado estándar, es decir, $P = 1$ atm. Utilizando la ecuación (79) que nos da la traslación y la (60) de las energías libres tipo de rotación, vibración, y excitación electrónica, obtenemos

[1] Pitzer y Brewer, *Thermodynamics,* McGraw-Hill Book Co., Inc., Nueva York, 1961.

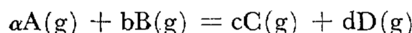
[2] J. G. Aston, en Taylor and Glasstone's *Treatise on Physical Chemistry,* D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, Nueva Jersey, 1942.

para F^0 total de un gas ideal

$$
\begin{aligned}
F^0 &= F_t^0 + F_r^0 + F_v^0 + F_e^0 \\
&= -RT \ln \left(\frac{Q_t^0}{N}\right) + E_{0(r)}^0 - RT \ln Q_r^0 + E_{0(v)}^0 \\
&\qquad\qquad - RT \ln Q_v^0 + E_{0(e)}^0 - RT \ln Q_e^0 \\
&= (E_{0(r)}^0 + E_{0(v)}^0 + E_{0(e)}^0) - RT \ln \left(\frac{Q_t^0 Q_r^0 Q_v^0 Q_e^0}{N}\right) \\
&= E_0^0 - RT \ln \left(\frac{Q^0}{N}\right)
\end{aligned}
\qquad (80)
$$

donde E_0^0 es la energía total en el estado estándar del gas y Q^0 es la función total de partición.

La ecuación (80) se usa para derivar la relación entre la constante de equilibrio de una reacción y las Q^0 de las sustancias involucradas. Consideremos en general una reacción que comprende gases ideales como en el caso



$$aA(g) + bB(g) = cC(g) + dD(g)$$

El valor de ΔF^0 de esta reacción expresada en función de la ecuación (80) será

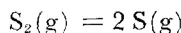
$$
\begin{aligned}
\Delta F^0 &= [(cE_{0_C}^0 + dE_{0_D}^0) - (aE_{0_A}^0 + bE_{0_B}^0)] - RT \ln \frac{(Q_C^0/N)^c (Q_D^0/N)^d}{(Q_A^0/N)^a (Q_B^0/N)^b} \\
&= \Delta E_0^0 - RT \ln \frac{(Q_C^0/N)^c (Q_D^0/N)^d}{(Q_A^0/N)^a (Q_B^0/N)^b}
\end{aligned}
\qquad (81)
$$

donde ΔE_0^0 es el cambio de energía estándar de la reacción a $T = 0$. Pero $\Delta F^0 = -RT \ln Kp$. Por lo tanto,

$$\ln Kp = -\frac{\Delta E_0^0}{RT} + \ln \frac{(Q_C^0/N)^c (Q_D^0/N)^d}{(Q_A^0/N)^a (Q_B^0/N)^b} \qquad (82)$$

Esta ecuación enseña que Kp de una reacción puede calcularse a partir de las funciones de partición total de los reactivos y productos cuando se conoce ΔE_0^0. Este último se obtiene de los datos espectroscópicos en algunas reacciones, mientras que para otras se logra a partir de datos térmicos.

Otro procedimiento de obtener Kp desde los datos espectroscópicos es el siguiente. La función de partición Q^0 de cada sustancia se emplea para calcular $(F^0 - E_0^0)/T$ a diversas temperaturas. Entonces se combinan éstas para obtener $(\Delta F^0 - \Delta E_0^0)/T$ en cada temperatura que, por suma de $\Delta E_0^0/T$ nos da $\Delta F^0/T$, con lo cual se obtiene $\ln Kp$ a partir de la relación $\ln Kp = \Delta F^0/RT$. Ilustraremos este método con un ejemplo. Para la reacción



$$S_2(g) = 2\,S(g)$$

las funciones de partición del $S_2(g)$ y $S(g)$ nos dan, a 4000°K,

$$S_2(g): \left(\frac{F^0 - E_0^0}{T}\right)_{S_2} = -68.274 \quad \text{cal mol}^{-1}$$

$$S(g): \left(\frac{F^0 - E_0^0}{T}\right)_{S} = -48.498 \quad \text{cal mol}^{-1}$$

y de aquí

$$\frac{\Delta F^0 - \Delta E_0^0}{T} = 2\left(\frac{F^0 - E_0^0}{T}\right)_S - \left(\frac{F^0 - E_0^0}{T}\right)_{S_2}$$
$$= 2(-48.498) - (-68.274)$$
$$= -28.722 \text{ cal}$$

Para el $S_2(g)$ la energía de disociación espectroscópica es $D_s = 102{,}650$ cal mol^{-1}, y éste es también el valor de ΔE_0^0 para esta reacción. Por lo tanto,

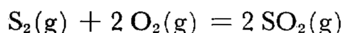
$$\frac{\Delta F^0}{T} = \frac{\Delta E_0^0}{T} - 28.722 = \frac{102{,}650}{4000} - 28.722$$
$$= 25.662 - 28.722$$
$$= -3.060 \text{ cal}$$

y

$$\ln Kp = -\frac{\Delta F^0}{RT} = \frac{3.060}{1.987}$$
$$= 1.540$$
$$Kp = 4.664 \text{ a } 4000°\text{K}$$

El valor de Kp obtenido de esta forma es para presiones expresadas en atmósferas.

Podemos ilustrar otro método de obtención del ΔE_0^0, al considerar la reacción



$$S_2(g) + 2\,O_2(g) = 2\,SO_2(g)$$

En este caso a 25°C $(\Delta F^0 - \Delta E_0^0)/T = 29.50$, $\Delta H^0 = -172{,}900$ cal y $\Delta S^0 = -33.67$ ue. De aquí

$$\Delta F^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$
$$= -172{,}900 - 298.15(-33.67)$$
$$= -162{,}860 \text{ cal a } 25°\text{C}$$

La inserción de este valor de ΔF^0 a 25°C en la expresión $(\Delta F^0 - \Delta E_0^0)/T$ nos da

$$-162{,}860 - \Delta E_0^0 = 298.15(29.50)$$

y

$$\Delta E_0^0 = -162{,}860 - 298.15(29.50)$$
$$= -171{,}660 \text{ cal}$$

Este valor de ΔE_0^0 puede usarse a otras temperaturas a fin de hallar ΔF^0 y de ahí Kp también.

ENTROPIA Y PROBABILIDAD

A energía y volumen constantes un sistema se encuentra en equilibrio cuando su entropía es máxima, con lo cual también la probabilidad termodinámica se halla en un máximo. De estos hechos cabe esperar una relación entre la entropía S y la probabilidad W, esto es, $S = f(W)$. Para formarnos una idea de la naturaleza de esta función, consideremos dos sistemas de partículas idénticas para los cuales las entropías son S_1 y S_2 y las probabilidades W_1 y W_2. Al combinar estos sistemas la entropía total es $S = S_1 + S_2$, mientras que la probabilidad total es W_1W_2 y, por tanto, $S = f(W_1W_2)$. En consecuencia,

$$S = f(W_1) + f(W_2) = f(W_1W_2)$$

La función que satisface esta relación debe ser logarítmica,

$$S = k_1 \ln W + k_2 \tag{83}$$

donde k_1 y k_2 son constantes a evaluar.

Si la ecuación (83) tiene validez general, debe aplicarse también a un cristal perfecto a 0°K, en donde $S = 0$ de acuerdo con la tercera ley. Además, puesto que el cristal es perfecto, existe sólo una forma de disposición del mismo y $W = 1$. Al colocar estos valores en la ecuación (83) vemos que $k_2 = 0$ y de aquí

$$S = k_1 \ln W \tag{84}$$

Podemos encontrar la naturaleza de k_1 utilizando la ecuación (84) para calcular la entropía de traslación de un gas ideal. Sin embargo, antes de proceder al cálculo, debemos obtener una expresión de W a partir de la ecuación (3), la cual nos da W' mediante la introducción de dos modificaciones, que comprenden la inserción de los pesos estadísticos en esta etapa, y el reconocimiento de la estadística cuántica de que las partículas idénticas son realmente indiferenciables.[3] Con estas modificaciones, la expresión de W se convierte en

$$W = \frac{g_0^{n_0} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \cdots g_n^{n}}{n_0! n_1! n_2! \cdots n_n!} \tag{85}$$

y

$$\ln W = \Sigma n_i \ln g_i - \Sigma n_i \ln + N \tag{86}$$

al tomar logaritmos y desarrollar los factoriales según la fórmula de Stirling. Al aplicarse la ecuación (16 b) a la traslación resulta

$$n_i = \frac{N g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{Q_t}$$

[3] En relación con la discusión de S_t, se hizo esta corrección al incluir en $S_{0(t)}$, en la página 769 el término $-(R \ln N - R) = -k(N \ln N - N) = -k \ln N!$

y la (86) quedará así

$$\ln W = \sum n_i \ln g_i - \sum n_i \ln \left[\left(\frac{N}{Q_t} \right) g_i e^{-\epsilon_i/kT} \right] + N \qquad \textbf{(87)}$$

La ecuación (87) se simplifica de la manera siguiente

$$- \sum n_i \ln \left[\left(\frac{N}{Q_t} \right) g_i e^{-\epsilon_i/kT} \right] = - \sum n_i \ln \left(\frac{N}{Q_t} \right) - \sum n_i \ln g_i + \sum \frac{n_i \epsilon_t}{kT}$$

$$= N \ln \left(\frac{Q_t}{N} \right) - \sum n_i \ln g_i + \frac{1}{kT} \sum n_i \epsilon_t$$

$$= N \ln \left(\frac{Q_t}{N} \right) - \sum n_i \ln g_i + \frac{RT^2}{kT} \left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} \right)_V \qquad \textbf{(88)}$$

como $\Sigma n_i = N$ y

$$\sum n_i \epsilon_t = E_t - E_{0(t)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} \right)_V$$

Al reemplazar (88) en (87) obtenemos

$$\ln W = \sum n_i \ln g_i + N \ln \left(\frac{Q_t}{N} \right) - \sum n_i \ln g_i + \frac{RT^2}{kT} \left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} \right)_V + N$$

$$= N \ln \left(\frac{Q_t}{N} \right) + \frac{RT}{k} \left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} \right)_V + N$$

y al multiplicar ambos lados de esta ecuación por la constante de Boltzmann k,

$$k \ln W = Nk \ln \left(\frac{Q_t}{N} \right) + RT \left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} \right)_V + Nk$$

$$= R \ln \left(\frac{Q_t}{N} \right) + RT \left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} \right)_V + R \qquad \textbf{(89)}$$

Finalmente, al comparar las ecuaciones (48) y (89) se demuestra que el lado derecho de esta última es igual a S_t. Por lo tanto, $S_t = k \ln W$, y de aquí $k_1 = k$. La ecuación (84) se reduce finalmente a

$$S = k \ln W \qquad \textbf{(90)}$$

y ésta es la relación general entre entropía y probabilidad.

ESTADISTICA DE BOSE-EINSTEIN Y FERMI-DIRAC

La estadística de Boltzmann discutida en este capítulo, se basa en la ley de distribución de Boltzmann, que a su vez, se deduce del concepto de partículas distinguibles. Como hemos visto, este concepto exige una

modificación al tratar de la entropía de traslación, puesto que en realidad las partículas son indiferenciables. Además, aunque el enfoque estadístico de Boltzmann modificado, proporciona resultados satisfactorios en conjuntos de numerosas moléculas y átomos a temperaturas ordinarias o elevadas, no es de utilidad alguna cuando se aplica al H_2 y He, a temperaturas de unos cuantos grados Kelvin, y no se aplica tampoco a los fotones, electrones y otras partículas elementales.

Para rectificar esta situación, se han desarrollado dos enfoques de estadística cuántica, basados en la mecánica cuántica y en el concepto de las partículas indiferenciables. *La estadística de Bose-Einstein* se aplica, en general, a los sistemas con funciones de onda simétricas, es decir, aquéllas cuyo signo no cambia al variar las coordenadas de dos partículas cualesquiera del sistema. Los sistemas que poseen tales funciones de onda son los fotones, y átomos o moléculas que contienen núcleos con un número *par* de protones más neutrones. Para éstos, la ley de distribución de Bose-Einstein es

$$n_i = \frac{g_i}{Be^{\epsilon_i/kT} - 1} \qquad \textbf{(91)}$$

donde B es una constante a una temperatura dada cualquiera.

La *estadística de Fermi-Dirac* se usa para los sistemas con funciones de onda antisimétrica, es decir, aquéllas cuyo signo varía cuando las coordenadas de cualquiera de las dos partículas se intercambian. Son sistemas con tales funciones de onda los electrones, protones y átomos o moléculas con números *impares* de partículas fundamentales en su núcleo. Para éstos, la ley de la distribución toma la forma

$$n_i = \frac{g_i}{Be^{\epsilon_i/kT} + 1} \qquad \textbf{(92)}$$

Cuando $Be^{\epsilon_i/kT}$ es grande, comparada con la unidad, las ecuaciones (91) y (92) nos conducen a la ley de la distribución de Boltzmann. Bajo estas condiciones, $B = Q/N$ y, de aquí,

$$n_i = \frac{g_i}{Be^{\epsilon_i/kT}} = \frac{Ng_i e^{-\epsilon_i/kT}}{Q}$$

REFERENCIAS

1. Aston y Fritz, *Thermodynamics and Statistical Mechanics,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1959.
2. F. H. Crawford, *Heat, Thermodynamics, and Statistical Physics,* Harcourt, Brace and World, Inc., Nueva York, 1963.

3. N. Davidson, *Statistical Mechanics,* McGraw-Hill Book Co., Inc., Nueva York, 1962.
4. T. H. Hill, *Introduction to Statistical Mechanics,* Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass., 1960.
5. Mayer y Mayer, *Statistical Mechanics,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1940.
6. G. S. Rushbrooke, *Introduction to Statistical Mechanics,* Oxford University Press, Oxford, 1949.

PROBLEMAS

1. Se busca distribuir cuatro partículas idénticas, pero distinguibles, entre dos recipientes idénticos, de forma que cada recipiente tenga dos partículas. ¿Cuál es el número de agrupamientos posibles para las partículas?

Respuesta: Seis.

2. Supongamos que las partículas del problema 1 no son distinguibles. ¿Cuál es entonces el número de agrupamientos posibles?

3. Un número muy grande de partículas idénticas y diferenciables, N, se distribuye entre dos recipientes, de manera que cada uno de ellos contiene $N/2$ partículas. ¿Cuál es el número de formas en que éstas pueden disponerse?

Respuesta: 2^N.

4. Explicar por qué la respuesta al problema 1 es seis y no $2^4 = 16$.

5. Supongamos que las partículas del problema 3 son indistinguibles. ¿Cuántas formas existen para su distribución entre los dos recipientes?

6. Cierto sistema de N partículas, posee dos niveles de energía para los cuales $g_1 = 2$ y $E_1 = 10{,}000 \text{ cal mol}^{-1}$, y $g_2 = 3$ y $E_2 = 14{,}000 \text{ cal mol}^{-1}$. ¿Cuál será la relación del número de partículas en los dos estados a: (a) 300°K y (b) 1000°K.

Respuesta: (b) = 0.200.

7. Para un sistema constituido del número de Avogadro de moléculas $g_0 = 1$ y la función de partición total a 500°K es 6.31×10^{34}. (a) ¿Qué fracción de número total de moléculas estará en el estado base? (b) ¿Cuál será el número total de moléculas en este estado?

8. Derivar la ecuación (21) de este capítulo.

9. Derivar la ecuación (22) de este capítulo.

10. Calcular la función de partición traslacional de un gas ideal contenido en un volumen de 30 litros a 500°K. El peso molecular del gas es 100.

Respuesta: 6.31×10^{34}.

11. Calcular la entropía traslacional estándar del O_2(g) a 25°C.

Respuesta: 36.32 ue mol^{-1}.

12. Hallar para el O_2(g) a 25°C, los valores de (a) E_t^0; (b) H_t^0; (c) $C_{v(t)}^0$; (d) $C_{p(t)}^0$; (e) A_t^0, y (f) F_t^0.

13. Calcular para CO(g) a 25°C, los valores de (a) E^0_t; (b) H^0_t; (c) $C^0_{v(t)}$; (d) $C^0_{p(t)}$; (e) S^0_t; (f) A^0_t, y (g) F^0_t.

Respuesta: $S^0_t = 35.93$ ue mol^{-1}.

14. Calcular la entropía total del Xe(g) a 298.15°K y 0.10 atm de presión. A esta temperatura el Xe se encuentra en su estado electrónico mínimo.

15. Deducir las expresiones de las contribuciones rotacional, vibracional o electrónica a las funciones termodinámicas en función de Q_i, Q'_i, Q''_i.

16. Si suponemos que las moléculas lineales son rotadores rígidos, dejar establecidas las expresiones de las contribuciones rotacionales hechas por tales moléculas a las diversas cantidades termodinámicas.

17. El momento de inercia de la molécula de nitrógeno es 13.94×10^{-40} g cm^2. Calcular la función de partición rotacional para el N_2(g) a 25°C.

Respuesta: 51.60.

18. Usando el valor de Q_r obtenido en el problema 17 y las ecuaciones deducidas en el problema 16, calcular las contribuciones rotacionales a las funciones termodinámicas del N_2(g) a 25°C.

19. El N_2(g) se halla en su mínimo estado vibracional y electrónico a 25°C. Utilizando el resultado obtenido en el problema 17, calcular la entropía total estándar del N_2(g) a esta temperatura. *Respuesta:* 45.75 ue mol^{-1}.

20. Calcular los valores totales del C_v y C_p correspondientes al nitrógeno a 25°C. Cuál es su dependencia con la temperatura

21. Para una molécula lineal N_2O(g) $I = 66.4 \times 10^{-40}$ g cm^2. Calcular $S^0_t + S^0_r$ correspondiente al N_2O(g) a 25°C. *Respuesta:* 52.61 ue mol^{-1}.

22. Para el NH_3(g) $I_1 = I_2 = 2.814 \times 10^{-40}$, $I_3 = 4.452 \times 10^{-40}$ g cm^2 y $\sigma = 3$. Calcular $S^0_t + S^0_r$ por mol de NH_3 a 25°C.

23. Establecer las ecuaciones para las propiedades termodinámicas correspondientes al número de Avogadro de osciladores armónicos simples.

24. Cuando T es grande, $u \rightarrow 0$. ¿Qué formas límite tienen las ecuaciones del problema 23 bajo estas nuevas condiciones? *(Sugestión:* Téngase en cuenta que para pequeños valores de x, $e^x = 1 + x$).

25. Para I_2(g), $\nu_0 = 6.427 \times 10^{12}$ seg^{-1}. Usando una tabla de valores de e^x y e^{-x}, calcular para este gas la función de partición vibracional a 300°K.

Respuesta: 1.557.

26. Usando las ecuaciones obtenidas en el problema 23 y los datos del 25, calcular las contribuciones de la vibración a las propiedades termodinámicas del I_2(g) a 300°K.

27. Con ayuda de los datos de la tabla 18–3, calcular: (a) $(E^0 - E^0_0)_e$, (b) S^0_e y (c) $(F^0 - E^0_0)_e$ del Ni(g) a 25°C. *Respuesta:* (a) 150 cal mol^{-1}.

28. Utilizando los resultados del problema anterior calcúlense los valores totales de: (a) $E^0 - E^0_0$· (b) $H^0 - E^0_0$ y (c) S^0 del Ni(g) a 25°C.

29. Para el Br_2(g) a 2000°K, $C_p = 9.03$ cal mol^{-1} grado^{-1}. ¿Contribuye la excitación electrónica a las propiedades termodinámicas del Br_2(g) a esta temperatura? Explique su respuesta.

30. Los valores de $(F^0 - E_0^0)/T$ en calorías mol^{-1} grado^{-1} para los siguientes gases a 298.15°K y 1000°K son

	298.15°K	1000°K
$H_2(g)$	−24.436	−32.752
$S_2(g)$	−47.242	−56.48
$H_2S(g)$	−41.174	−51.24

Para la reacción $2\,H_2(g) + S_2(g) = 2\,H_2S(g)$, $\dfrac{\Delta F^0}{T} = -117.86$ cal grado^{-1} a 25°C. A partir de estos datos, encontrar: (a) ΔE_0^0 y (b) $\log K_p$ de la reacción a 1000°K.
Respuesta: (b) 4.316.

19

FOTOQUIMICA

La fotoquímica trata del estudio del efecto de la energía radiante en las reacciones químicas y de las velocidades y mecanismos de las reacciones iniciadas por la acción de la luz.

Las reacciones ordinarias o *térmicas* se inician por la activación debida a las colisiones moleculares. Es característico de todas estas reacciones, que pueden acontecer sólo cuando hay un decrecimiento de energía libre. En caso contrario, es decir, si hay un aumento de energía libre no es posible que la reacción ocurra. Sin embargo, la agitación térmica no es el único procedimiento por el cual la energía de los átomos y moléculas asciende suficientemente para causar la reacción. Hemos visto que átomos y moléculas absorben radiación. En efecto, con la absorción de un cuanto de energía radiante suficientemente grande, puede romperse una molécula. Tal absorción de luz por un átomo o molécula conduce a su excitación; y si la activación es suficientemente grande, puede resultar una reacción química. De esta manera, la luz absorbida afecta la velocidad de una reacción química y con frecuencia produce cambios químicos bajo condiciones donde la activación térmica sola no sería efectiva.

La velocidad de las reacciones térmicas sin catalizar, a cualquier concentración fija, puede variar sólo por cambio de temperatura. Con las reacciones fotoquímicas, sin embargo, la velocidad se modifica también al variar la intensidad de luz usada en la irradiación. En estas últimas reacciones, el número de moléculas activadas depende de la intensidad de luz, y la concentración de las moléculas activadas será proporcional a dicha intensidad luminosa a que el reactivo se halla expuesto. Con fuentes de luz

suficientemente intensas, es posible lograr velocidades de reacción a temperaturas ordinarias que resultarían, sólo térmicamente, a temperaturas considerablemente más elevadas. Como la activación fotoquímica no depende en grado alguno de la temperatura, la velocidad de activación es independiente de aquélla. Cualquier incremento en la velocidad de una reacción fotoquímica con la temperatura se debe esencialmente a las reacciones térmicas que siguen al proceso de activación.

Además, no sólo pueden proceder fotoquímicamente las reacciones espontáneas, sino también otras muchas cuya energía libre se incremente. En las reacciones espontáneas la luz actúa acelerando su velocidad, es decir, como un catalizador. Por otro lado, en las no espontáneas, la energía radiante proporcionada al sistema puede incrementar la energía libre de los reactivos suficientemente para hacer que ΔF sea negativo. Un ejemplo sobresaliente de tal proceso es la *fotosíntesis*. Bajo la acción de la luz solar y promovida por la clorofila —la materia que da coloración verde a los vegetales—, el dióxido de carbono y el agua se combinan en las plantas para producir carbohidratos y oxígeno. En la oscuridad se oxidan los productos otra vez, formándose dióxido de carbono y agua, liberando al mismo tiempo la energía acumulada de la radiación solar. Existen otros ejemplos de reversión de procesos espontáneos termodinámicamente, como la conversión del oxígeno en ozono y la descomposición del HCl en hidrógeno y cloro.

LA LEY DE GROTTHUS-DRAPER

Esta ley se conoce también como la primera ley fotoquímica, y establece que *únicamente la luz absorbida es capaz de producir un cambio químico*. Sin embargo, no se deduce forzosamente que la luz absorbida producirá siempre una reacción. Los átomos y moléculas pueden absorber radiación sólo para volverla a emitir, bien sea como una línea o banda espectral. Bajo tales condiciones la absorción no produce reacción alguna. Las circunstancias bajo las cuales la absorción conduce a una reacción se describirán después.

Para la aplicación de la ley de Grotthus-Draper a un proceso donde la absorción de luz ocasiona un cambio químico, es necesaria conocer la cantidad de luz absorbida. Si designamos por I_0 a la intensidad de luz que entra a un medio y por I_t la de la luz trasmitida, entonces la que se absorbe, I_a, debe ser

$$I_a = I_0 - I_t \tag{1}$$

Ahora bien, para sustancias distintas de las soluciones o gases, la intensidad de la luz trasmitida viene dada por la ley de Lambert,

$$I_t = I_0 e^{-kl}$$

para soluciones o gases, I_t viene dada por la ley de Beer,

$$I_t = I_0 e^{-\epsilon C l}$$

De estas relaciones se deduce que la luz absorbida por medios distintos que las soluciones o gases está dada por

$$\begin{aligned} I_a &= I_0 - I_0 e^{-kl} \\ &= I_0(1 - e^{-kl}) \end{aligned} \tag{2}$$

mientras que cuando se trata de soluciones o gases, resulta

$$\begin{aligned} I_a &= I_0 - I_0 e^{-\epsilon Cl} \\ &= I_0(1 - e^{-\epsilon Cl}) \end{aligned} \tag{3}$$

LEY DE EINSTEIN DE LA EQUIVALENCIA FOTOQUIMICA

Otro principio de importancia es la *ley de la equivalencia fotoquímica* propuesta por Einstein, y llamada a veces segunda ley de la fotoquímica, que establece que *cualquier molécula o átomo activado por la luz absorbe únicamente un cuanto de la luz que causa la activación.* La energía que adquiere un solo átomo o molécula en esta absorción, depende de la frecuencia de la luz irradiante y está dada por la relación de Planck, $\Delta E = h\nu$. Para un mol o peso atómico gramo tendremos

$$\Delta E = Nh\nu \text{ por mol} \tag{4}$$

donde N es el número de Avogadro. La cantidad de energía definida por la ecuación (4) se denomina *un einstein,* cuya magnitud para la longitud de onda λ en Å viene dada por

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda} \text{ ergios mol}^{-1} \\ &= \frac{2.859 \times 10^{8}}{\lambda} \text{ cal mol}^{-1} \end{aligned} \tag{5}$$

La tabla 19–1 muestra las energías contenidas en un *einstein* correspondiente a diversas longitudes de onda de la luz, y de ella es evidente que la energía absorbida por mol por un sistema, varía considerablemente con la longitud de onda de la luz empleada. Ordinariamente la radiación activadora se halla confinada en longitudes de 2,000–10,000 Å, y de aquí que las energías de activación varían de 28,000 a 143,000 cal por mol.

La ley de la equivalencia fotoquímica se aplica sólo a los procesos de absorción o procesos fotoquímicos primarios. Cuando, como consecuencia

TABLA 19–1. Energías por einstein a diversas longitudes de onda de la luz

Longitud de onda (Å)	Intervalo espectral	Energía por einstein (cal)
1	Rayos X	2.86×10^8
1000	Ultravioleta	285,900
2000	Ultravioleta	142,950
3000	Ultravioleta	95,300
4000–4500	Visible (violeta)	71,470–63,530
4500–5000	Visible (azul)	63,530–57,180
5000–5750	Visible (verde)	57,180–49,720
5750–5900	Visible (amarillo)	49,720–48,460
5900–6500	Visible (naranja)	48,460–43,980
6500–7500	Visible (rojo)	43,980–38,120
8000	Infrarrojo	35,740
9000	Infrarrojo	31,770
10,000	Infrarrojo	28,590

de la absorción primaria se descompone sólo una molécula, y los productos no intervienen de nuevo en la reacción, el número de moléculas reactivas será igual al de los cuantos de energía absorbidos. Con mayor frecuencia, sin embargo, una molécula activada fotoquímicamente inicia una secuencia de reacciones térmicas como un resultado del cual varias o muchas de las moléculas reactivas llevan a cabo un cambio químico. Bajo tales condiciones no existirá una relación 1 : 1 entre las moléculas reaccionantes y el número de cuantos de energía absorbidos. En ciertos procesos donde tiene lugar una desactivación, no alcanza a reaccionar una molécula por cada cuanto. Para expresar la relación entre el número de moléculas que entran en reacción y el de los cuantos absorbidos, se introduce el concepto de *rendimiento cuántico* o eficiencia ϕ de un proceso. Esta cantidad se define por

$$\phi = \frac{\text{Número de moles reaccionando en un tiempo dado}}{\text{Número de cuantos de luz absorbida en el mismo tiempo}}$$

$$= \frac{\text{Número de moléculas que reaccionan en un tiempo dado}}{\text{Número de einsteins de luz absorbida en el mismo tiempo}} \quad (6)$$

y da el número de moléculas observadas para llevar a cabo la transformación química, por cada cuanto de energía absorbida. Esta eficiencia de la reacción puede variar desde casi cero a aproximadamente 10^6 observada en la combinación del hidrógeno y el cloro. No obstante, sin importar cuán grande o pequeño es ϕ, se acepta la validez de la ley de equivalencia de

Einstein y que el paso primario para iniciar un cambio fotoquímico es la absorción de un solo cuanto de energía por molécula o átomo. Lo que sucede después no concierne a esta ley.

CONSECUENCIAS DE LA ABSORCION DE LUZ POR LOS ATOMOS

Cuando un átomo absorbe energía radiante, ésta, según su magnitud, puede ocasionar la ionización del átomo, o producir la excitación electrónica. Aquí nos hallamos interesados en la última posibilidad. Un átomo excitado electrónicamente tiene un período de vida de unos 10^{-7} a 10^{-8} seg. Si entonces el átomo no sufre colisión con otra partícula a la cual puede pasar algo de su energía excesiva, se producirá una reemisión de esta energía en forma parcial o total, y a este fenómeno se le conoce con el nombre de *fluorescencia.* Cuando los electrones excitados regresan a su condición inicial y emiten una radiación de frecuencia idéntica a la absorbida, obtendremos una *fluorescencia de resonancia.* Sin embargo, el electrón puede pasar también a un nivel energético intermedio entre los estados base y de excitación. La frecuencia de la fluorescencia emitida, ν', será menor que la de la luz absorbida, ν. En raras ocasiones ν' es mayor que ν, es decir, se emite más energía radiante que la que se absorbe, pero si así sucediera es evidente que alguna energía cinética se ha convertido en energía de movimiento interno y que ha sido irradiada junto con la energía de excitación del átomo.

Ordinariamente la emisión fluorescente cesa en cuanto se remueve la radiación incidente. Sin embargo, en ocasiones la fluorescencia puede persistir algo más y entonces tenemos *fosforescencia.* Tanto ésta como la fluorescencia tienen el mismo origen, pero la diferencia entre ambas radica en que en la primera la emisión tiene lugar con más lentitud.

Cuando un átomo excitado fotoquímicamente efectúa una colisión con otro átomo o molécula, antes de que tenga una oportunidad de fluorescer, es posible que la fluorescencia se *temple,* esto es, la intensidad de la emisión puede disminuirse o detenerse. El templado de la fluorescencia se debe a una transferencia de energía desde los átomos excitados a las partículas con las cuales colisiona. Como un resultado de esta transferencia de energía tienen lugar los cambios siguientes:

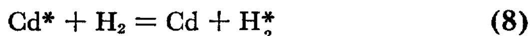
1. Un átomo excitado puede activar a otro con el que colisiona. Un ejemplo nos lo ofrece la activación de los átomos de talio mediante el vapor de mercurio excitado, es decir,



$$Hg^* + Tl = Hg + Tl^* \qquad (7)$$

El asterisco indica la partícula activada o excitada.

2. El átomo excitado por colisión, puede activar una molécula. Así acontece en la activación del hidrógeno por los átomos de cadmio excitados



$$Cd^* + H_2 = Cd + H_2^* \quad (8)$$

3. Un átomo excitado puede reaccionar con la molécula que colisiona como en el caso de la reacción



$$Hg^* + O_2 = HgO + O \quad (9)$$

4. Finalmente un átomo excitado puede colisionar con una molécula y como consecuencia del intercambio energético se produce a veces la disociación de ésta, fenómeno conocido como *fotosensitización*. Un ejemplo de este fenómeno lo ofrece la disociación del gas hidrógeno por el vapor de mercurio excitado



$$Hg^* + H_2 = Hg + 2\,H \quad (10)$$

Si es posible o no lograr que la fluorescencia se temple, depende considerablemente de la concentración de los átomos fluorescentes y de la sustancia a templar. En un gas que se encuentra a presión baja, el intervalo de tiempo entre las colisiones es ordinariamente mayor que la vida del átomo excitado, y de aquí que hay poca posibilidad de que acontezca el temple. A presiones más elevadas el intervalo de tiempo entre las colisiones es más breve, y en consecuencia tendrá lugar un temple apreciable. Como en un medio líquido las colisiones son muy frecuentes, la fluorescencia puede templarse apreciablemente y es específica en cierto grado. Así, en el temple de la fluorescencia del mercurio el gas oxígeno es el más efectivo y le siguen en eficiencia el hidrógeno y el monóxido de carbono, mientras que el helio y el argón son muy ineficientes templadores a la misma presión.

La importancia fotoquímica del temple de la fluorescencia yace en el hecho de que los átomos o moléculas excitados que resultan del proceso de temple, pueden reaccionar aún más para proseguir el cambio iniciado fotoquímicamente. Así en reacciones tales como (7) y (8) los productos activados son capaces de combinarse con otros reactivos para dar nuevos productos. Análogamente los átomos formados en las reacciones (9) y (10) pueden producir nueva reacción. Sin embargo, la luz absorbida comprende sólo la activación inicial de algún átomo. Las reacciones efectuadas posteriormente son de carácter térmico generalmente.

CONSECUENCIAS DE LA ABSORCION DE LUZ POR LAS MOLECULAS

Cuando una molécula absorbe radiación incidente, ésta puede producir la activación o la disociación de aquéllas. Estas dos posibilidades dependen de la cantidad de energía absorbida, la que a su vez depende

de la frecuencia de la luz. Una molécula activada fotoquímicamente emitirá la energía como fluorescencia a menos que se dirija a colisionar con otro átomo o molécula a la cual pasa la energía de excitación. En este caso, el producto de la colisión es, a veces, otra partícula activada, una molécula nueva, o una reacción fotosensibilizada, en la cual la molécula a templar se disocia. Los productos del proceso de temple son capaces, en ocasiones, de proseguir la secuencia de cambios por combinación posterior con los átomos o moléculas. Como en la fluorescencia atómica, el grado de temple varía con la presión o concentración y depende también de la naturaleza de la sustancia involucrada.

La absorción de energía radiante puede conducir también a la disociación de la molécula absorbente. De hecho, en la mayoría de las reacciones fotoquímicas que comprenden moléculas, la primera etapa, ordinariamente, es la disociación de alguna molécula en átomos, moléculas más simples, o radicales libres, que por interacción posterior continúan la secuencia de reacción. Análogamente a los sistemas atómicos, la etapa fotoquímica primaria es la disociación. Las reacciones secundarias prosiguen por medios térmicos.

CINETICA FOTOQUIMICA

Las leyes de velocidad que siguen las reacciones fotoquímicas son generalmente más complejas que las seguidas por las reacciones térmicas. En primer lugar, la velocidad del proceso de activación primario se halla controlada por la intensidad de la radiación utilizada, y es proporcional a la misma.

El proceso primario se sigue entonces por una o más reacciones cuya naturaleza debe conocerse antes de que la ley de la velocidad del proceso total pueda deducirse. Además, en muchos casos se desconoce incluso la naturaleza de la etapa de activación. Para lograr información acerca de todos los cambios posibles que pueden ocurrir, es necesario medir las velocidades con que desaparecen los diversos reactivos, y las de formación de productos, así como también la intensidad de la luz y su frecuencia. De todos estos datos es posible postular un mecanismo que explique los hechos observados. Resulta de considerable ayuda a este respecto los espectros moleculares y atómicos de los reactivos involucrados, porque en algunas reacciones nos permiten establecer definitivamente la naturaleza de la etapa primaria. En otras es posible eliminar los procesos que no pueden suceder y de ahí que el número de mecanismos a considerar se reduce.

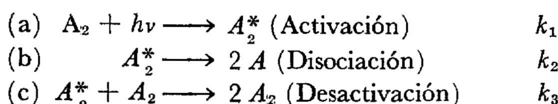
No es necesario formular aquí las diversas expresiones que siguen las reacciones fotoquímicas. Nos ocuparemos de ilustrar el procedimiento seguido para establecer las relaciones señaladas arriba, para diversos casos relativamente sencillos.

Consideremos primero la reacción hipotética



$$A_2 \longrightarrow 2\,A$$

que procede por activación fotoquímica. Supongamos además que la reacción prosigue por el mecanismo siguiente



$$\begin{array}{llll} \text{(a)} & A_2 + h\nu \longrightarrow A_2^* \text{ (Activación)} & & k_1 \\ \text{(b)} & A_2^* \longrightarrow 2\,A \text{ (Disociación)} & & k_2 \\ \text{(c)} & A_2^* + A_2 \longrightarrow 2\,A_2 \text{ (Desactivación)} & & k_3 \end{array}$$

La primera etapa en esta secuencia es la absorción de un cuanto de luz por A_2 con la formación de una molécula activada que puede llevar a cabo una disociación de acuerdo con la reacción (b), o puede desactivarse por colisión con una molécula inactiva de A_2 de acuerdo con (c). Las constantes de velocidad con que estas reacciones se llevan a cabo están indicadas a la derecha de cada etapa.

El producto final, A, se forma sólo en la reacción (b); en consecuencia, la velocidad de formación de aquél será

$$\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_{A_2^*} \qquad \textbf{(11)}$$

Para eliminar de esta expresión la concentración no disponible de las moléculas activas, nos apoyaremos en el concepto de estado estacionario (véase la página 584 . Aplicando al compuesto intermedio A_2^* observamos que éste se forma por la reacción (a) y que desaparece por las (b) y (c). En la reacción (a), la velocidad está determinada sólo por aquélla con que se absorbe la luz, es decir, la velocidad es directamente proporcional a la intensidad de la luz absorbida I_a. Así obtenemos

$$\frac{dC_{A_2^*}}{dt} = k_1 I_a \qquad \textbf{(12)}$$

La velocidad con que desaparece A_2^* está dada a su vez por la suma de las correspondientes reacciones (b) y (c), esto es

$$-\frac{dC_{A_2^*}}{dt} = k_2 C_{A_2^*} + k_3 C_{A_2^*} C_{A_2} \qquad \textbf{(13)}$$

Al igualar (12) y (13) para obtener las condiciones del estado estacionario encontramos

$$k_1 I_a = k_2 C_{A_2^*} + k_3 C_{A_2^*} C_{A_2}$$

$$C_{A_2^*} = \frac{k_1 I_a}{k_2 + k_3 C_{A_2}} \qquad \textbf{(14)}$$

Insertando $C_{A_2^*}$ de la ecuación (14) en (11), se observa que la velocidad

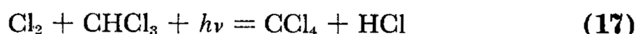
de formación de A es

$$\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_{A_2^*} = \frac{k_2 k_1 I_a}{k_2 + k_3 C_{A_2}} \tag{15}$$

Finalmente, como por cada dos moléculas de A formadas, reacciona una de A_2, la eficiencia fotoquímica del proceso ϕ, será

$$\phi = \frac{1}{2\,I_a} \cdot \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{2}\left[\frac{k_2 k_1}{k_2 + k_3 C_{A_2}}\right] \tag{16}$$

Otro ejemplo lo ofrece la cloración fotoquímica del cloroformo en fase gaseosa

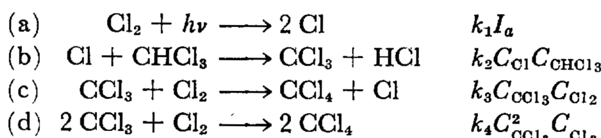


$$Cl_2 + CHCl_3 + h\nu = CCl_4 + HCl \tag{17}$$

Schumacher y Wolff [1] encontraron que para esta reacción, la velocidad de formación del tetracloruro de carbono está dada por la expresión

$$\frac{dC_{CCl_4}}{dt} = k C_{Cl_2}^{1/2} I_a^{1/2} \tag{18}$$

Para explicar esta velocidad, se ha propuesto el mecanismo siguiente:



(a)	$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Cl$	$k_1 I_a$
(b)	$Cl + CHCl_3 \longrightarrow CCl_3 + HCl$	$k_2 C_{Cl} C_{CHCl_3}$
(c)	$CCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + Cl$	$k_3 C_{CCl_3} C_{Cl_2}$
(d)	$2\,CCl_3 + Cl_2 \longrightarrow 2\,CCl_4$	$k_4 C_{CCl_3}^2 C_{Cl_2}$

A la derecha de cada reación está dada la velocidad con que procede. En estas reacciones se forma tetracloruro de carbono sólo en las etapas (c) y (d), y por lo tanto la velocidad de formación de esta sustancia debe ser igual que

$$\frac{dC_{CCl_4}}{dt} = k_3 C_{CCl_3} C_{Cl_2} + k_4 C_{CCl_3}^2 C_{Cl_2} \tag{19}$$

Para eliminar desde esta expresión al C_{CCl_3} suponemos primero un estado estacionario para esta especie. Como el CCl_3 se forma sólo en la etapa (b) y se elimina en las (c) y (d), la velocidad en la primera, debe ser igual a la suma de las dos últimas, es decir,

$$k_2 C_{Cl} C_{CHCl_3} = k_3 C_{CCl_3} C_{Cl_2} + k_4 C_{CCl_3}^2 C_{Cl_2} \tag{20}$$

Además, puesto que el Cl es un compuesto intermedio de vida corta, debemos suponer un estado estacionario para el mismo. Esto significa que la velocidad de las etapas (a) y (c) igualan a la (b), es decir,

$$k_1 I_a + k_3 C_{CCl_3} C_{Cl_2} = k_2 C_{Cl} C_{CHCl_3} \tag{21}$$

[1] Schumacher y Wolff, *Z. physik, Chem.*, **25B**, 161 (1934).

Al sumar las ecuaciones (20) y (21), obtendremos

$$k_1 I_a = k_4 C_{CCl_3}^2 C_{Cl_2}$$

y

$$C_{CCl_3} = \left[\frac{k_1 I_a}{k_4 C_{Cl_2}}\right]^{1/2} \qquad \textbf{(22)}$$

Al reemplazar la concentración C_{CCl_3} de la ecuación (22) en (19), resulta

$$\frac{dC_{CCl_4}}{dt} = k_3 \left[\frac{k_1 I_a}{k_4 C_{Cl_2}}\right]^{1/2} C_{Cl_2} + k_4 \left[\frac{k_1 I_a}{k_4 C_{Cl_2}}\right] C_{Cl_2}$$

$$= k I_a^{1/2} C_{Cl_2}^{1/2} + k_1 I_a \qquad \textbf{(23)}$$

donde $k = k_3(k_1/k_4)^{1/2}$. Si suponemos que el segundo término de la derecha en (23) es despreciable en comparación con el primero, la ecuación (23) se reduce a

$$\frac{dC_{CCl_4}}{dt} = k I_a^{1/2} C_{Cl_2}^{1/2} \qquad \textbf{(24)}$$

que es idéntica con la velocidad observada, ecuación (18).

En las ecuaciones de velocidad fotoquímica el tiempo se expresa generalmente en segundos, las concentraciones bien sea en moléculas o moles por cc. En la primera de estas unidades, I_a debe darse en *cuantos* de luz absorbida por cc y por segundo, es decir, el número total de cuantos absorbidos en 1 segundo dividido por el volumen del medio absorbente. En el segundo caso, I_a debe tomarse en *einsteins* absorbidos por cc por segundo, es decir, el número total de einsteins absorbidos en 1 segundo dividido por el volumen en cc.

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS REACCIONES FOTOQUIMICAS

Para medir la velocidad de una reacción fotoquímica es necesario irradiar una mezcla con luz de una longitud de onda seleccionada y observar la forma en que la concentración de los reactivos o productos varían con el tiempo. A este fin se requiere algún dispositivo tal como el de la figura 19–1. En este diagrama, *A* es una fuente emisora de luz de intensidad adecuada en el intervalo espectral deseado. Para seleccionar una radiación de una sola longitud de onda o para confinarla a una banda estrecha, se hace pasar la luz por las lentes *B* dentro de un monocromador o filtro en *C*, desde el cual entra en la celda *D* sumergida en un termostato que contiene la mezcla de reacción. Finalmente, la luz transmitida por *D* cae en un graficador conveniente *E*, donde se determina su intensidad. Las fuentes de luz usadas dependen del intervalo espectral que se desea e incluyen lámparas de filamento, arcos de carbón y metal y diversos tubos de descarga de gas.

Las celdas de reacción pueden ser vasijas de vidrio o cuarzo, ordinariamente con ventanas ópticas planas para la entrada y salida de la luz. En algunos casos se han empleado las celdas metálicas con ventanas cementadas en los extremos. El vidrio es utilizable sólo en el intervalo del espectro visible. Debajo de los 3,500 Å no sólo las celdas sino las restantes partes ópticas a través de las cuales pasa la luz, deben ser de cuarzo. Con los gases no hay que tomar previsión alguna para la agitación, pero las soluciones, sin embargo, sí deben agitarse.

La energía radiante se mide con alguna termopila especial o actinómetro, que en esencia consiste de un termopar de unión múltiple, ordinariamente de plata y bismuto soldado a tiras metálicas ennegrecidas con lámpara, negro de platino o bismuto. La radiación que cae en las tiras ennegrecidas se absorbe casi totalmente y sin selección, convirtiéndose en

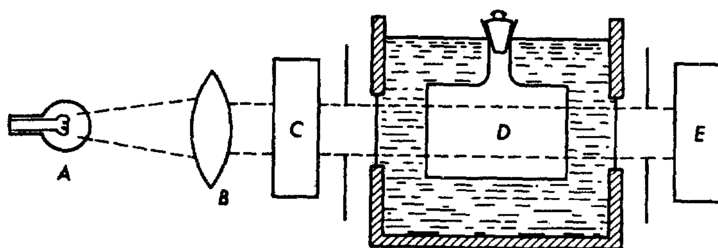
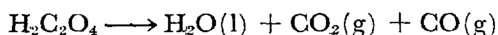


Figura 19–1. Aparato para el estudio de las reacciones fotoquímicas (esquema).

calor, que así eleva la temperatura de la unión caliente por encima de la fría midiéndose entonces la corriente producida, la cual es proporcional a la energía absorbida y ésta, a su vez, depende de la intensidad de la luz incidente y del área expuesta. Las termopilas se calibran con fuentes de luz estándar. En su lugar se pueden utilizar fotoceldas o bien otros dispositivos como los actinómetros químicos, que simplemente son mezclas de gas o soluciones sensibles a la luz. Cuando la radiación incide sobre éstos, tiene lugar una reacción cuya magnitud depende de la energía absorbida. El más común de éstos es el actinómetro de oxalato de uranilo, que consta de ácido oxálico 0.05 molar y sulfato de uranilo (UO_2SO_4) 0.01 molar en agua. Bajo la acción de la luz tiene lugar la reacción



$$H_2C_2O_4 \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g) + CO(g)$$

en una proporción que se evalúa por titulación del ácido oxálico remanente con una solución de permanganato. Para lograr óptimos resultados este actinómetro debe calibrarse contra una termopila en el intervalo espectral en que debe utilizarse. Si esto no es posible, se recurre a los valores de la

literatura.[2] El actinómetro se aplica a las radiaciones comprendidas entre los 2,000 y 5,000 Å.

Para obtener la energía radiante total absorbida en un tiempo unidad, el procedimiento a seguir es el siguiente: la celda vacía o llena con solvente únicamente en el caso de las soluciones, se interpone en el haz luminoso y se hace una lectura. Esta nos da la energía total incidente en un tiempo dado sobre el sistema. Después se sustituye la celda con los reactivos y se efectúa otra lectura, que nos da ahora la energía total transmitida. La diferencia entre estas lecturas es la energía total absorbida por la mezcla de reacción en el tiempo dado. Si éste es de un segundo, la energía total absorbida dividida por el volumen de la mezcla reaccionante es I_a, intensidad de la radiación absorbida.

La velocidad de la reacción química que se lleva a cabo en el sistema se obtiene en la forma usual. Con este fin se sigue el cambio en alguna

TABLA 19–2. Algunas reacciones gaseosas fotoquímicas no sensibilizadas

Reacción	Longitud de onda (Å)	Rendimiento cuántico	Observaciones
$2\,NH_3 = N_2 + 3\,H_2$	2100	0.25	Función de la presión
$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$	4200	1	
$HCHO = H_2 + CO$	2500–3100	1–100	Entre 100–400°C
$CH_3CHO = CH_4 + CO$	2500–3100	1–138	Entre 100–400°C
$2\,HI = H_2 + I_2$	2070–2820	2	Constante en un intervalo amplio de presiones y temperaturas
$2\,HBr = H_2 + Br_2$	2070–2530	2	
$H_2 + Br_2 = 2\,HBr$	Debajo de 6000	2	Cerca de 200°C. Muy pequeño a 25°C
$CH_3N{:}NCH_3 = C_2H_6 + N_2$	3660	2	Hasta unos 300°C
$3\,O_2 = 2\,O_3$	1700-2530	1–3	
$nC_2H_2 = (C_2H_2)_n$	2150	9	En las proximidades de la temperatura ambiente
$CO + Cl_2 = COCl_2$	4000–4360	ca. 10^3	Decae con la temperatura y depende de la presión de los reactivos
$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$	4000–4360	Sobre 10^6	Varía con P_{H_2} y las impurezas

[2] Ver Noyes y Leighton, *The Photochemistry of Gases,* Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1941, tabla 13, pág. 82.

propiedad física o bien se remueven periódicamente muestras de la celda que se analizan. Así se obtienen datos de la velocidad de la reacción química e intensidad de luz, a partir de los cuales se deducen la ley de la velocidad y el rendimiento cuántico.

REACCIONES DE GAS FOTOQUIMICAS

En la tabla 19–2 se enumeran algunas reacciones de gas fotoquímicas y su rendimiento cuántico. En ella se puede ver que este último varía entre límites muy amplios: 0.25 para la descomposición del amoniaco a 10^6 en la combinación del cloro e hidrógeno. Discutiremos ahora alguna de estas reacciones para ilustrar el mecanismo con que se llevan a cabo.

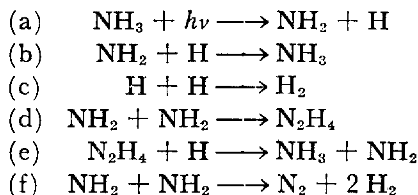
LA FOTOLISIS DEL AMONIACO

La *fotólisis,* o descomposición fotoquímica, del amoniaco fue estudiada por Wiig [3] que encontró que la reacción procede cuantitativamente de acuerdo con



$$2\,NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\,H_2(g)$$

y con rendimiento cuántico promedio de 0.25 hasta más de 500 mm de presión de NH_3. Para explicar estos resultados se ha propuesto el mecanismo siguiente



$$\begin{array}{ll}
(a) & NH_3 + h\nu \longrightarrow NH_2 + H \\
(b) & NH_2 + H \longrightarrow NH_3 \\
(c) & H + H \longrightarrow H_2 \\
(d) & NH_2 + NH_2 \longrightarrow N_2H_4 \\
(e) & N_2H_4 + H \longrightarrow NH_3 + NH_2 \\
(f) & NH_2 + NH_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2
\end{array}$$

De este mecanismo se puede demostrar que el rendimiento cuántico debería ser pequeño y variable con la presión. Estas conclusiones están de acuerdo con los resultados observados.

LA COMBINACION DEL HIDROGENO Y BROMO

La combinación fotoquímica del hidrógeno y bromo fue estudiada por Bodenstein y Lütkemeyer [4] entre 160° y 218°C. Estos investigadores hallaron que a una temperatura dada, la velocidad de formación del bromuro de hidrógeno está dada por

$$\frac{dC_{\mathrm{HBr}}}{dt} = \frac{kC_{\mathrm{H_2}}I_a^{1/2}}{1 + k'\,[C_{\mathrm{HBr}}/C_{\mathrm{Br_2}}]} \qquad \textbf{(25)}$$

[3] Wiig, *J. Am. Chem. Soc.,* **57**, 1559 (1935); **59**, 827 (1937).
[4] Bodenstein y Lütkemeyer, *Z. physik. Chem.,* **114**, 208 (1925).

y el rendimiento cuántico ϕ, por

$$\phi = \frac{1}{I_a} \cdot \frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{kC_{H_2} I_a^{-1/2}}{1 + k' [C_{HBr}/C_{Br_2}]} \quad \textbf{(26)}$$

que se incrementaba con la temperatura hasta 2 en las proximidades de 200°C, y era mayor por encima de este valor. Los resultados eran explicables por una serie de etapas idénticas a las dadas en la página 588 para la reacción de cadena térmica entre estas dos sustancias con excepción de que la disociación indicada por la etapa (a) tiene lugar fotoquímicamente. La variación del rendimiento cuántico con la temperatura es explicable por los cambios en las magnitudes de k y k' conforme se eleva la temperatura.

LA REACCION HIDROGENO CLORO

En la fotólisis del amoniaco la secuencia de reacciones que llevan a los productos finales se inicia por la formación del NH_2 y H. Una vez formadas, estas partículas se remueven en la reacción siguiente y no se regenera ninguno de estos compuestos intermedios excepto en la etapa secundaria (e). Por consiguiente, un ciclo de reacción comienza principalmente por la primera etapa, mientras que cada una de las siguientes opera para remover los compuestos activos intermedios. Por otro lado, en la reacción del hidrógeno-bromo el ciclo iniciado con la aparición de los átomos de bromo en (a) se mantiene por regeneración de estos átomos en las reacciones (c) y (d), y por la formación de los de hidrógeno en (b). Así cada átomo de bromo o hidrógeno formado es capaz de comenzar, de principiar una reacción por la etapa (a) y, por lo tanto, de comenzar una nueva reacción en cadena. Por estas razones se conocen como *reacciones en cadena fotoquímicas*. Sin embargo, las cadenas no adquieren gran longitud a causa de su rápida finalización, y el rendimiento cuántico es así bajo.

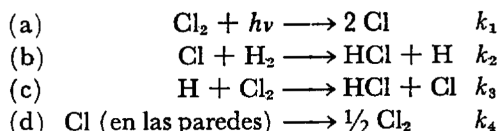
La situación es diferente, sin embargo, en la reacción de hidrógeno-cloro, donde las cadenas alcanzan longitudes de 10^6 moléculas de cloruro de hidrógeno por cada cuanto de energía absorbida. Por regla general, y aunque sigue siendo alto, el rendimiento es menor que el señalado antes, especialmente cuando hay impurezas presentes en la mezcla de reacción, ya que operan finalizando las cadenas y reduciendo así la eficiencia cuántica del proceso. También se da el proceso de finalización, en las paredes de la vasija de reacción.

A presiones de gas moderadas, y proporciones comparables de cloro e hidrógeno, Bodenstein y Unger,[5] y otros, hallaron que la velocidad de formación del HCl está dada por

$$\frac{dC_{HCl}}{dt} = kI_a C_{H_2} \quad \textbf{(27)}$$

[5] Bodenstein y Unger, *Z. physik. Chem.,* **11B**, 253 (1930).

Esta ecuación de la velocidad queda explicada por el mecanismo siguiente:



$$\begin{array}{llr} \text{(a)} & Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Cl & k_1 \\ \text{(b)} & Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H & k_2 \\ \text{(c)} & H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl & k_3 \\ \text{(d)} & Cl\ \text{(en las paredes)} \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,Cl_2 & k_4 \end{array}$$

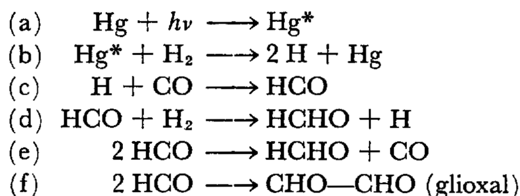
Aquí, cada reacción continúa la cadena con excepción de la última.

En todas las combinaciones de átomos, radicales libres, o átomos y radicales libres para formar moléculas estables, se desprende una energía considerable. En consecuencia, es necesario suponer que en toda reacción de esta clase hay involucrado un tercer cuerpo que transporta la energía, o que dicha reacción tiene lugar en las paredes. Este tercer cuerpo puede ser una molécula de los reactivos, productos, o alguna otra impureza neutra presente en el sistema.

REACCIONES DE GAS FOTOSENSIBILIZADAS

Cuando una mezcla de reacción se expone a la luz a la cual los reactivos no son sensibles, no se produce reacción alguna. Pero es posible introducir en la mezcla de reacción moléculas o átomos que absorban luz, lleguen a excitarse, y entonces pasen esta energía a uno de los reactivos y lo activen. Tal sustancia se denomina *fotosensibilizador,* mientras que la reacción resultante se dice que ha sido *fotosensibilizada.*

Como un ejemplo de tal reacción tenemos la combinación del monóxido de carbono e hidrógeno sensibilizados por el vapor de mercurio. El producto principal es formaldehído y algo de glioxal. Las etapas involucradas en el proceso son:



$$\begin{array}{ll} \text{(a)} & Hg + h\nu \longrightarrow Hg^* \\ \text{(b)} & Hg^* + H_2 \longrightarrow 2\,H + Hg \\ \text{(c)} & H + CO \longrightarrow HCO \\ \text{(d)} & HCO + H_2 \longrightarrow HCHO + H \\ \text{(e)} & 2\,HCO \longrightarrow HCHO + CO \\ \text{(f)} & 2\,HCO \longrightarrow CHO\text{—}CHO\ \text{(glioxal)} \end{array}$$

La etapa (a) indica la activación del vapor de mercurio por absorción luminosa; la (b) una transferencia de la energía de activación a la molécula de hidrógeno. La energía absorbida por esta última ocasiona su disociación en átomos que inician el resto de la reacción cíclica.

Se han investigado muchas reacciones fotosensibilizadas por mercurio. Estas incluyen descomposiciones de H_2, NH_3, H_2O, PH_3, AsH_3, diversos hidrocarburos, alcoholes, éteres, ácidos y aminas; hidrogenaciones tales como las del etileno, propileno, y butileno; combinaciones como la del oxígeno e hidrógeno para dar agua, oxígeno para producir ozono e hidró-

geno y nitrógeno para dar amoniaco; y polimerizaciones como la del etileno. La disociación del hidrógeno está sensibilizada por el xenón y la polimerización del etileno por el vapor de cadmio que es efectivo también en la descomposición del etano y propano en hidrógeno, metano e hidrocarburos superiores. También se han empleado como sensibilizadores a los halógenos, así el cloro, bromo y yodo facilitan la descomposición del ozono; el bromo la del Cl_2O; mientras que el cloro promueve la combinación del oxígeno e hidrógeno en agua y la del monóxido de carbono y oxígeno en dióxido de carbono.

En la tabla 19–3 se dan las reacciones de algunos gases fotosensibilizados junto con su rendimiento cuántico y las longitudes de onda a que fueron obtenidos.

TABLA 19–3. Algunas reacciones gaseosas fotosensibilizadas

Reacción	Sensibilizador	Longitud de onda (Å)	Rendimiento cuántico	Observaciones
$2\,O_3 = 3\,O_2$	Cl_2	4300	2–30	Se incrementa con la concentración de O_3
$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$	Cl_2	4300	2	
$H_2 + CO = HCHO$	Hg	2537	2	
$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$	Cl_2	4050–4360	1000	Depende de la temperatura y concentración

REACCIONES FOTOQUIMICAS EN FASE LIQUIDA

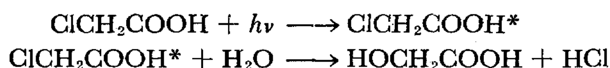
Muchas sustancias llevan a cabo una reacción fotoquímica cuando se efectúan en fase líquida o se disuelven en un solvente. También estas reacciones pueden iniciarse por absorción de luz directa o a veces son fotosensibilizadas. *A priori* cabe anticipar que la eficiencia cuántica de un proceso fotoquímico será menor en la fase líquida que para la misma reacción en la fase de gas. La razón de este hecho es que en la fase líquida un átomo o molécula activa puede desactivarse por frecuentes colisiones con otras moléculas, o por reacción con el solvente. Además, a causa del muy corto camino libre medio en la fase líquida, los radicales libres o átomos formados fotoquímicamente tenderán a recombinarse antes de que tengan oportunidad de distanciarse. El efecto resultante de estos procesos será mantener muy bajo el rendimiento cuántico. En efecto, sólo estas reacciones cabe esperar que procedan en grado considerable cuando los productos de la acción fotoquímica sean partículas relativamente estables, de otra manera los compuestos activos intermedios se recombinan o reaccionan con el solvente y su rendimiento es bajo.

Estas consideraciones se aplican en muchos casos como lo muestra la tabla 19–4. En todos ellos, salvo el último, el rendimiento es menor en la fase líquida que en la de gas para la misma longitud de onda de luz irradiante. Pero en cierto número de reacciones, de las cuales la fotólisis del $Ni(CO)_4$ es un ejemplo, acontece lo contrario. Esta inversión cabe deberse a la formación de compuestos intermedios de energía cinética suficientemente alta para separarse rápidamente, previniendo así su combinación, o bien, al efecto específico del solvente que lo hace ineficiente como desactivador. Estos efectos del solvente se deben tener en cuenta por la observación de que la misma reacción llevada a cabo en medios diferentes dan eficiencias cuánticas diferentes bajo iguales condiciones. Así la fotólisis del ClO_2 para 4,358 Å nos da $\phi = 1$ en el CCl_4 y sólo 0.20 en agua. Análogamente, la fotólisis del $N_2CH_2COOC_2H_5$ para 2,600 Å nos da $\phi = 1.1$ en heptano, 1.42 en alcohol metílico y 2.8 en agua.

TABLA 19–4. Comparación del rendimiento cuántico en las fases de gas y líquida

Reacción	Longitud de onda (Å)	Rendimiento cuántico	
		Gas	Fase líquida
$2NH_3 = N_2 + 3H_2$	2100	0.14–0.32	0 (En NH_3 líquido)
$CH_3COOH = CH_4 + CO_2$	<2300	1	0.45 (En H_2O)
$Cl_2O = Cl_2 + \frac{1}{2}O_2$	4358	3.2	1.8 (En CCl_4)
$NO_2 = NO + \frac{1}{2}O_2$	4050	0.50	0.03 (En CCl_4)
$Pb(CH_3)_4 = Pb + 2C_2H_6$	2357	1.1	0.4 (En hexano)
$Ni(CO)_4 = Ni + 4CO$	3010–3135	0	2.8 (En CCl_4)

En la tabla 19–5 se dan los resultados de varias reacciones sensibilizadas y no sensibilizadas en solución y se indican a continuación los mecanismos de algunas. En el caso del ácido cloroacético la eficiencia cuántica se explica por la secuencia siguiente:



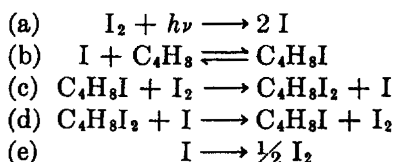
$$ClCH_2COOH + h\nu \longrightarrow ClCH_2COOH^*$$
$$ClCH_2COOH^* + H_2O \longrightarrow HOCH_2COOH + HCl$$

En la yodación del cis-buteno, Forbes y Nelson[6] encontraron que la velocidad está dada por

$$\frac{dC_{C_4H_8I_2}}{dt} = kC_{C_4H_8}C_{I_2}I_a \quad (28)$$

[6] Forbes y Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 693 (1937).

Para deducir esta ley de la velocidad es necesario suponer que el mecanismo involucrado es:



$$\begin{array}{ll} (a) & I_2 + h\nu \longrightarrow 2\,I \\ (b) & I + C_4H_8 \rightleftharpoons C_4H_8I \\ (c) & C_4H_8I + I_2 \longrightarrow C_4H_8I_2 + I \\ (d) & C_4H_8I_2 + I \longrightarrow C_4H_8I + I_2 \\ (e) & I \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,I_2 \end{array}$$

La reacción se inicia con la formación de los átomos de yodo que después intervienen en las reacciones (b), (d) y (e). En la etapa (c) hay una regeneración del yodo. Además es necesario suponer que (b) procede en ambas direcciones. De estas ecuaciones es posible derivar una expresión equivalente a la relación (28) observada.

TABLA 19–5. Otros ejemplos de reacciones fotoquímicas en solución

Reacción	Solvente	Long. de onda (Å)	Rendimiento cuántico	Observaciones
		No sensibilizadas		
$2\,HI = H_2 + I_2$	H_2O	2070	0.34	Depende de la concentración y longitud de onda
cis-$C_4H_8 + I_2 = C_4H_8I_2$	$CHCl_3$	4360	2.48	Cada reactivo es 0.01 molar a −55°C
$2\,Fe^{+++} + I_2 = 2\,Fe^{++} + 2\,I^-$	H_2O	5790	1	
$ClCH_2COOH + H_2O = HOCH_2COOH + HCl$	H_2O	2537	1	0.3–0.5 molar
$H_2C_2O_4 = H_2O + CO + CO_2$	H_2O	2650	0.01	
$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + CO_2$	H_2O	3100	7–80	
		Sensibilizadas		
$H_2C_2O_4 = H_2O + CO + CO_2$	H_2O	2540–4350	0.49–0.60	Acido 0.05 molar UO_2^{++} 0.01 molar como sensibilizante
$2\,CCl_3Br + O_2 = 2\,COCl_2 + Br_2$	CCl_3Br	4070–4360	0.9	Br_2 como sensibilizante
Ester maleico = Ester fumárico	CCl_4	4360	295	Br_2 como sensibilizante

El mecanismo exacto por el cual se disocia el ácido oxálico sensibilizado por el UO_2^{++}, es incierto. Hay indicios de que se forma un complejo entre el ácido y el UO_2^{++}. En las reacciones que involucran al bromo, la sensibilización está causada probablemente por la disociación de la molécula en sus átomos, que luego prosiguen la reacción.

EFECTOS FOTOQUIMICOS EN LOS SOLIDOS

Las sustancias sólidas resultan afectadas también por la luz, en ocasiones. Así las sales de plata expuestas a la luz tienden a oscurecerse, y los cristales de cloruro de sodio con la luz ultravioleta desarrollan una coloración amarillenta que puede eliminarse por calentamiento, y los tintes decaen de coloración con la luz solar.

La aplicación más sobresaliente de la fotólisis en el estado sólido es en fotografía. Una emulsión fotográfica es una dispersión de cloruro o bromuro de plata divididos finamente en una base gelatinosa, que cuando se expone a la luz, dichos haluros actúan produciendo una imagen latente invisible de densidad proporcional a la intensidad luminosa. Para hacer visible la imagen, debe revelarse por tratamiento con un agente reductor que actúa principalmente sobre las porciones expuestas de la emulsión, dando un depósito de plata finamente dividido. La placa fotográfica desarrollada de esta manera, se fija con un agente, tal como el tiosulfato de sodio, para disolver el haluro de plata sin desarrollar, pero no la parte expuesta. En el negativo obtenido las porciones que eran más brillantes del objeto fotografiado aparecen más ennegrecidas, y viceversa. Para obtener una impresión del negativo en el cual se rectifican las densidades de luz, el proceso anterior se repite fotografiando el negativo. La exposición que así se obtiene, tendrá al desarrollar, las porciones de luz y oscuras inversas a las del negativo, que por tanto corresponderán a las de luz y sombra del objeto original.

Las emulsiones fotográficas que consisten de haluros de plata únicamente, son sólo sensibles a la luz próxima a la ultravioleta. Para ampliar el intervalo de sensibilidad hacia longitudes de onda mayores, se incorporan a la emulsión algunos pigmentos que absorben en el amarillo y el rojo. Se han obtenido emulsiones fotográficas sensibles a la radiación del infrarrojo cercano y así es posible lograr fotografías de noche.

FOTOLISIS INSTANTANEA

En los estudios fotoquímicos ordinarios, la luz entra al sistema continuamente pero con una intensidad relativamente baja. Como resultado, la concentración de los compuestos intermedios de vida corta es muy baja y es difícil su observación. En la *fotólisis instantánea* por otra parte, el sistema se expone a un haz de luz muy poderoso durante un período muy breve, por ejemplo, 10^{-3} a 10^{-4} seg. Este haz produce una concentración mucho mayor de compuestos intermedios, tal como átomos o radicales libres, cuya presencia, concentración y estado resulta evaluable por observación continua de los espectros de absorción. De estos datos es posible identificar estos compuestos intermedios, obtener su concentración e incluso en algu-

nas ocasiones, determinar las constantes de velocidad de las etapas de reacción fotoquímica que involucran estas especies.

EL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LAS REACCIONES FOTOQUIMICAS

Este efecto es muy distinto que aquél que tiene lugar en las reacciones térmicas. En éstas un incremento de 10°C de temperatura conduce generalmente a una duplicación o triplicación de la velocidad; en cambio en las reacciones fotoquímicas, el mismo incremento de temperatura produce sólo un incremento muy pequeño en la velocidad. Para la mayoría de tales reacciones el coeficiente de temperatura no está muy alejado de la unidad. Ocasionalmente se aproxima a un valor análogo a aquél de las reacciones térmicas, como en el caso de la reacción oxalato de potasio-yodo, pero esta conducta resulta excepcional. Más aún, en algunas reacciones fotoquímicas, por ejemplo, la cloración de benceno, se presenta el fenómeno de disminución de la velocidad con la temperatura.

Para explicar los coeficientes de temperatura observados en las reacciones fotoquímicas, es necesario considerar separadamente el efecto de esta variable en las reacciones principales y secundarias del proceso completo. La absorción luminosa debe ser prácticamente independiente de la temperatura, pero las reacciones secundarias son de carácter térmico y, por lo tanto, deben ser sensibles a las variaciones de temperatura, como sucede en los casos comunes. La mayoría de las reacciones secundarias en los procesos fotoquímicos comprenden una interacción entre los átomos o radicales libres, o entre éstos y las moléculas. Para tales reacciones la energía de activación es muy pequeña o nula. Como el coeficiente de temperatura de una reacción está determinada por la magnitud de la energía de activación, podemos concluir que aún en las reacciones secundarias, el coeficiente de temperatura deberá ser menor que en las térmicas que comprenden a moléculas únicamente. El efecto resultante deberá ser, por lo tanto, un coeficiente de temperatura pequeño para el proceso total, que es lo que sucede generalmente. Si se observa un coeficiente de temperatura elevado, es una indicación de que hay una o varias etapas intermedias que tienen una energía de activación grande.

Otra posibilidad es que alguna etapa en la secuencia de reacción sea un equilibrio cuya variación con la temperatura lleva en sí un apreciable calor de reacción positivo. Así supongamos que la constante de velocidad k está constituida del producto de una constante de velocidad k_1 y la de equilibrio K; es decir,

$$k = k_1 K \qquad \textbf{(29)}$$

Al tomar logaritmos y diferencias con respecto a la temperatura, la ecua-

ción (29) nos da

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} + \frac{d \ln K}{dT} \tag{30}$$

El primer término de la derecha es E_a/RT^2, donde E_a es la energía de activación de la etapa que comprende a k_1. El segundo término es $\Delta H/RT^2$, donde ΔH es el calor de reacción para el cual K es la constante de equilibrio. Al sustituir éstos en la ecuación (30) resulta

$$\begin{aligned} \frac{d \ln k}{dT} &= \frac{E_a}{RT^2} + \frac{\Delta H}{RT^2} \\ &= \frac{E_a + \Delta H}{RT^2} \end{aligned} \tag{31}$$

Incluso cuando E_a es pequeño, un valor grande de ΔH positivo dará un valor elevado en el miembro derecho de la ecuación (31), y de allí que el coeficiente de temperatura resultará grande. Por otra parte, si ΔH es negativo y numéricamente mayor que E_a, entonces, $(E_a + \Delta H)$ será negativo y también $d \ln k/dT$. Bajo estas condiciones, la reacción tendrá un coeficiente de temperatura negativo. Esta puede ser la explicación del decrecimiento en velocidad con la temperatura observado en la cloración fotoquímica del benceno y algunas otras reacciones de este tipo.

EQUILIBRIO FOTOQUIMICO

Consideremos una reacción



$$A + B \xrightarrow{\text{luz}} C + D \tag{32}$$

procediendo como se indicó bajo la influencia de la radiación absorbida. Supongamos, además, que los productos no están fotosensibilizados, pero que se combinan en una reacción térmica para formar los reactivos, esto es,



$$C + D \xrightarrow{\text{térmico}} A + B \tag{33}$$

A medida que estas reacciones proceden, se alcanza el equilibrio



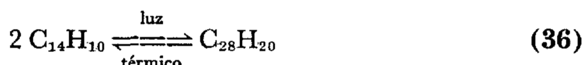
$$A + B \underset{\text{térmico}}{\overset{\text{luz}}{\rightleftharpoons}} C + D \tag{34}$$

Análogamente, la reacción en una dirección y su contraria pueden ser sensibles a la luz, alcanzándose un equilibrio del tipo



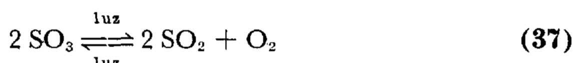
$$A + B \underset{\text{luz}}{\overset{\text{luz}}{\rightleftharpoons}} C + D \tag{35}$$

Los equilibrios (34) ó (35) que resultan de procesos opuestos en los cuales una o ambas reacciones son fotosensibles, se denominan *equilibrios fotoquímicos*. Un ejemplo del primero de éstos lo ofrece la dimerización del antraceno



$$2\,C_{14}H_{10} \underset{\text{térmico}}{\overset{\text{luz}}{\rightleftharpoons}} C_{28}H_{20} \qquad (36)$$

y del segundo la descomposición del trióxido de azufre



$$2\,SO_3 \underset{\text{luz}}{\overset{\text{luz}}{\rightleftharpoons}} 2\,SO_2 + O_2 \qquad (37)$$

Las constantes de los equilibrios fotoquímicos son tales únicamente *para una intensidad de luz dada,* variando si esta última sufre alguna alteración. Además *no* corresponden a las constantes de equilibrio obtenidas para las reacciones bajo condiciones térmicas simplemente. Por ejemplo, los cálculos del equilibrio enseñan que para lograr el 30% de disociación del SO_3 a una atmósfera de presión, debemos calentar esta sustancia a 630°C. Por otra parte, Coehn y Becker[7] encontraron que el SO_3 puede disociarse fotoquímicamente hasta un 35% a 45°C. Nuevamente, mientras que la constante de equilibrio térmico varía muy marcadamente con la temperatura, la constante de equilibrio fotoquímico es independiente de la temperatura entre 50° y 800°, a intensidad de luz constante. De éstas y otras observaciones resulta evidente que las consideraciones del equilibrio ordinario no se aplican a las reacciones fotoquímicas. Si reflexionamos sobre el caso encontraremos una explicación. En el equilibrio térmico nos conciernen las relaciones normales de energía libre de productos y reactivos, en la forma en que se aplican a las condiciones de éstos para la temperatura y presión en cuestión. En el equilibrio fotoquímico, por otra parte, estas relaciones de energía libre se ven modificadas por la energía proporcionada por la luz. La suma de esta última modifica el ΔF^0 de la reacción, y por lo tanto la constante de equilibrio. En otras palabras, al proporcionar energía libre en forma de luz, es posible hacer que una reacción se desplace en una dirección que por consideraciones termodinámicas comunes parece imposible de realizar.

QUIMILUMINISCENCIA

En las reacciones fotoquímicas se produce un cambio por absorción de luz. El proceso inverso es la emisión de luz por un sistema a temperaturas ordinarias como un resultado de una reacción química. Esta emisión de "luz fría" se llama *luminiscencia química* y es un fenómeno muy conocido.

[7] Coehn y Becker, *Z. Elektrochem.,* **13,** 545 (1907); **Z.** *physik. Chem.* **70,** 88 (1909).

Cuando el fósforo amarillo se oxida en oxígeno o aire a bajas presiones y a temperaturas comprendidas entre $-10°$ y $40°C$, se transforma en P_2O_5 con emisión de una luminiscencia visible blanco-verdosa. Análogamente la oxidación de ciertos reactivos de Grignard, compuestos de silicio y del ácido 3-amino-ftálico en solución alcalina va acompañado por emisión de luz. En todos estos casos, toda o parte del cambio de energía de la reacción, en vez de aparecer como calor, se utiliza en activar electrónicamente alguna molécula que entonces emite la energía de excitación en forma de radiación y pasa a su estado normal.

La quimiluminiscencia mejor comprendida es la que se emite en la reacción de los vapores de metal alcalinos con los halógenos. Cuando se mezclan corrientes de vapor de metal alcalino y halógenos a presiones de 10^{-2} ó 10^{-3} mm de mercurio se forman haluros alcalinos con emisión de luminiscencia. Polanyi y sus colaboradores mostraron que en tales reacciones se forma una cadena como resultado de la cual se obtiene un átomo alcalino activo. Este átomo al regresar a su estado base emite la radiación observada. En la reacción cloro-sodio, la cantidad de luz obtenida es de sólo un cuanto por 1000 moléculas formadas de cloruro de sodio, mientras que en la reacción yodo-sodio es de un cuanto por 2000 moléculas de yoduro sódico. Es significativo que en todas estas reacciones nunca se obtiene radiación cuya energía sobrepasa el calor de la reacción respectiva. Ordinariamente la luz emitida es de menor energía que la última y la diferencia entre ambas se disipa como una energía cinética de traslación del átomo. Los fenómenos de quimiluminiscencia no se confinan al laboratorio. Cualquier estudiante está familiarizado con la luz fría emitida por algunos insectos. Esta procede de la oxidación de una sustancia proteínica llamada luciferín. Ciertas especies marinas también son luminiscentes. Finalmente, un halo quimiluminiscente debido a la oxidación, puede observarse sobre las ciénagas donde la madera y vegetación empiezan a pudrirse. En todos estos casos parte del cambio de energía que acompaña a un proceso dado, se emite como radiación en vez de calor.

QUIMICA DE LA RADIACION

La activación química se obtiene no sólo por el uso de luz ultravioleta, visible e infrarrojo cercano, sino también por los rayos α, β y γ, protones, neutrones, deuterones y descargas eléctricas a alto voltaje. Las energías involucradas en estos promotores son muy altas y pueden ascender a 50 o más millones de electrón voltios (MeV). El efecto primario del paso de la radiación de alta energía a través de la materia es la producción de una extensa ionización, tanto por impacto directo, como por la radiación secundaria que resulta de la ionización inicial. Las partículas α, protones, neutrones y deuterones son más efectivos en producir ionización que los electrones

más ligeros y veloces y los rayos γ. La razón de todo esto es que las partículas más pesadas, al moverse más lentamente, tienen más oportunidad de chocar con las moléculas y de producir así una ionización más extensa.

Los iones producidos de esta manera pueden descargarse por interacción con los electrones, o, lo que es más importante, son capaces de iniciar reacciones que conducen a la formación de nuevos productos. Estos son con frecuencia sustancias de menor peso molecular que las moléculas iniciales, aunque no siempre éste es el caso. Así la irradiación del agua produce no sólo hidrógeno sino peróxido de hidrógeno también. La irradiación de un monómero puede producir la polimerización. Además, si se expone un polímero a una fuente de alta energía, se encuentra que exhíbe propiedades totalmente diferentes a las de las sustancias originales, y más de acuerdo con lo que cabe esperar de un producto de peso molecular más elevado. Tal modificación de las propiedades del polímero por radiación de alta energía es de gran interés en la actualidad, y se lleva a cabo considerable investigación en este sentido.

REFERENCIAS

1. G. F. J. Garlick, *Luminescent Materials,* Oxford University Press, Nueva York, 1949.
2. Masson, Boekelheide y Noyes en *Catalytic, Photochemical and Electrolytic Reactions,* Interscience Publishers, Inc. Nueva York, 1956.
3. Noyes y Leighton, *The Photochemistry of Gases,* Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1941.
4. P. Pringsheim, *Fluorescence and Phosphorescence,* Interscience Publishers. Inc., Nueva York, 1949.
5. Pringsheim y Vogel, *Luminescence of Liquids and Solids,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1946.
6. E. I. Rabinowitch, *Photosynthesis and Related Processes,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 2 vols. 1945-1954.
7. Rollefson y Burton, *Photochemistry and the Mechanism of Chemical Reactions,* Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, Nueva Jersey, 1939.

PROBLEMAS

1. Una capa de 2 mm de espesor de vidrio pyrex transmite el 10% de una radiación incidente cuya longitud de onda es 3000 Å. ¿Qué porcentaje de luz de esa longitud de onda será absorbida cuando el espesor de la capa de vidrio es de 1 mm? *Respuesta:* 68.4%.

2. Cierta sustancia en una celda de longitud l absorbe el 10% de la luz incidente. ¿Qué fracción de luz incidente se absorberá en una celda 5 veces mayor?

3. En una celda de cierta longitud y a una presión de 100 mm de mercurio, la acetona gaseosa transmite el 25.1% de luz incidente cuya longitud de onda es 2650 Å. Si suponemos que es aplicable la ley de Beer, calcular la presión a la cual

el 98% de la luz incidente será absorbida por la acetona en la misma celda y temperatura. *Respuesta:* 283 mm Hg.

4. De los datos dados en el problema anterior hallar qué porcentaje de la radiación se absorberá por la acetona a una presión de 200 mm de mercurio en una celda que es la tercera parte de la usada antes.

5. Calcular la energía por mol de la luz que tiene longitudes de onda de (a) 850 Å; (b) 2500 Å, y (c) 5 μ. ¿En qué región espectral queda cada longitud de onda? *Respuesta:* (a) 3.36×10^5 cal, ultravioleta.

6. La energía de activación en la descomposición térmica del $N_2O(g)$ es 53,000 cal mol^{-1}. Calcular la frecuencia y longitud de onda de la radiación que corresponde a esta energía, y señalar en qué región del espectro se encuentra.

7. A partir de la energía de activación del problema anterior, calcular: (a) la fracción del número total de moléculas, y (b) el número real de moléculas activables térmicamente en un litro de N_2O a una presión de 50 mm de mercurio y 27°C.

8. En la combinación fotoquímica del $H_2(g)$ y $Cl_2(g)$ la eficiencia cuántica es alrededor de 10^6 cuando la longitud de onda es de 4800 Å. ¿Cuántos moles de HCl(g) se producirán bajo estas condiciones por caloría de energía radiante absorbida? *Respuesta:* 33.6 moles.

9. Cierto sistema absorbe 2.0×10^{16} cuantos de luz por seg. Después de diez minutos se observa que han reaccionado 0.001 moles de sustancia irradiada. ¿Cuál es la eficiencia cuántica del proceso?

10. La radiación incidente de una fuente de luz monocromática de 2537 Å es de 80 erg/seg/mm^2. La radiación pasa por una rendija cuya área es 5 mm^2 y de aquí a una celda que transmite el 30% de la radiación incidente. Si la solución de la celda trasmite el 10% de la radiación, ¿cuánta energía en calorías absorbe la solución por hora? *Respuesta:* 9.3×10^{-3} cal.

11. Si la eficiencia cuántica en el problema anterior es la unidad para la sustancia que se descompone y si toda la radiación absorbida por la solución se usa en la descomposición fotoquímica, ¿cuántos moles de sustancia se descompondrán por hora?

12. La energía de disociación del hidrógeno es 103,200 cal mol^{-1}. Si el H_2 se ilumina con radiación cuya longitud de onda es 2537 Å y por lo tanto se disocia, ¿cuánta energía radiante original por mol se convertirá en energía cinética? *Respuesta:* 10,100 cal.

13. Cuando el HI gaseoso se ilumina con radiación de 2530 Å, se observa que 1.85×10^{-2} moles se descomponen por 1000 cal de energía radiante absorbida. Calcular la eficiencia cuántica de la reacción.

14. Un actinómetro de oxalato de uranilo se irradia durante 15 minutos con luz de 4350 Å. Al final de este período se encuentra que el ácido oxálico correspondiente a 12 cc de $KMnO_4$ 0.001 molar ha sido descompuesto por la luz. Para esta longitud de onda la eficiencia cuántica del actinómetro es 0.58. Hallar la intensidad promedio de la luz usada en: (a) Ergios por seg, y (b) en cuantos por seg. *Respuesta:* (a) 1.58×10^5 ergs seg^{-1}.

15. Suponiendo el estado estacionario para los átomos Cl y H, demostrar que el mecanismo propuesto para la combinación fotoquímica del $H_2(g)$ y el $Cl_2(g)$ conduce a la ecuación de velocidad observada en (27). ¿Cuál es la expresión de k en esta ecuación en función de las constantes de velocidad para las racciones (a) a (d)?

16. Si asumimos estados estacionarios para los átomos de Br y H, deducir la ecuación (25) para la velocidad de combinación del $H_2(g)$ y $Br_2(g)$ en base al mecanismo dado en la página 588 para la reacción térmica. ¿Cuáles son las expresiones de k y k' en este caso en función de las constantes de velocidad de las reacciones individuales?

17. Supongamos que en cierta reacción total, la constante de velocidad observada k, en función de las constantes de velocidad de las reacciones particulares involucradas, k_1, k_2 y k_3 está dada por

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_3{}^{1/2}}$$

¿Cuál será la relación entre la energía de activación observada y las energías de activación de cada una de las etapas de reacción particulares?

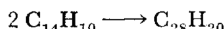
18. En cierta reacción $A + B = 2\,D$ su desplazamiento hacia la derecha procede fotoquímicamente con una velocidad dada por

$$\frac{dD_f}{dt} = kI_a C_A C_B$$

mientras que en sentido inverso procede térmica y bimolecularmente con una constante de velocidad k'. Deducir la expresión para la concentración de D en el equilibrio fotoquímico. *Respuesta:* $C_D = (kI_a C_A C_B/k')^{1/2}$.

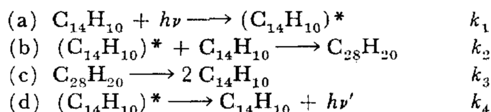
19. Si suponemos que la velocidad de disociación térmica del HBr(g) es despreciable comparada con la de combinación fotoquímica del $H_2(g)$ y $Br_2(g)$, derivar la expresión para la concentración del HBr(g) en el equilibrio fotoquímico.

20. En la dimerización fotoquímica del antraceno



$$2\,C_{14}H_{10} \longrightarrow C_{28}H_{20}$$

se ha propuesto el mecanismo siguiente:



$$\begin{array}{lll} (a) & C_{14}H_{10} + h\nu \longrightarrow (C_{14}H_{10})^* & k_1 \\ (b) & (C_{14}H_{10})^* + C_{14}H_{10} \longrightarrow C_{28}H_{20} & k_2 \\ (c) & C_{28}H_{20} \longrightarrow 2\,C_{14}H_{10} & k_3 \\ (d) & (C_{14}H_{10})^* \longrightarrow C_{14}H_{10} + h\nu' & k_4 \end{array}$$

(a) Derivar la expresión para la velocidad de formación del dímero. (b) Deducir de esta última la expresión para la concentración del dímero en el equilibrio fotoquímico. (c) ¿Cómo depende esta concentración de la intensidad de luz absorbida?

21. ¿Cuál será la longitud de onda de los rayos γ que poseen energías de: (a) 1 MeV y (b) 10 MeV?

22. Calcular las velocidades de electrones y protones de 100 eV.

23. Calcular las velocidades de los neutrones, deuterones y partículas α de 100 eV.

20

FENOMENOS SUPERFICIALES Y CATALISIS

Los sólidos, líquidos y soluciones presentan muchas propiedades que son explicables sólo en función de la acción de sus superficies, que incluyen a las tensiones superficiales e interfaciales, de adsorción, la dispersión de líquidos en las superficies, filmes de superficie insolubles, y la actividad catalítica de diversas superficies de sólidos en muchos tipos de reacciones químicas. Este capítulo está relacionado con todos estos fenómenos, así como con sus implicaciones teóricas y prácticas.

LA TENSION SUPERFICIAL DE LOS LIQUIDOS

Dentro del cuerpo de un líquido alrededor de una molécula actúan atracciones casi simétricas. En la superficie, sin embargo, dicha molécula se encuentra sólo parcialmente rodeada por otras y, en consecuencia, experimenta una atracción hacia el cuerpo del líquido. Esta atracción tiende a arrastrar las moléculas superficiales hacia el interior, y al hacerlo el líquido se comporta como si estuviera rodeado por una membrana invisible. Esta conducta se llama *tensión superficial,* y es el efecto responsable de la resistencia que un líquido presenta a la penetración superficial, observable en la forma casi esférica de las gotas de lluvia, la forma esférica de las partículas de mercurio situadas en una superficie lisa, el ascenso de los líquidos en los tubos capilares, y la flotación de las hojas de metal en las superficies líquidas. Desde el punto de vista puramente termodinámico, la tensión superficial puede considerarse como la tendencia de un líquido a disminuir su superficie hasta un punto en que su energía de superficie potencial es

mínima, condición necesaria para que el equilibrio sea estable. Puesto que una esfera presenta un área mínima para un volumen dado, la tendencia de una partícula líquida deberá ser la de adquirir forma esférica bajo la acción de la tensión superficial, como acontece en la realidad.

Como la tendencia natural de un líquido es la de reducir su superficie, un incremento de ésta sólo se lleva a cabo a expensas de cierto trabajo. Consideremos una capa de líquido contenido dentro de una estructura de alambre, *ABCD*, como la de la figura 20–1. El lado $CD = l$, es móvil.

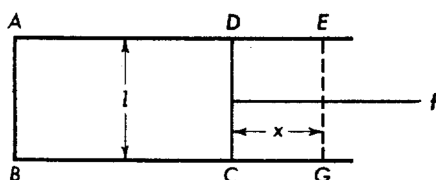


Figura 20–1

Si se requiere una fuerza f para desplazar el alambre *CD* contra la tensión superficial que actúa en el film a lo largo de *CD*, el trabajo hecho, w, al mover el alambre de *CD* a *EG*, es

$$w = fx \tag{1}$$

La fuerza que actúa, f, debe contrabalancearse por la de la tensión superficial en *CD*. Si designamos por γ la fuerza por *centímetro*, y puesto que hay dos superficies, resulta

$$f = 2\,\gamma l \tag{2}$$

y

$$w = fx = 2\,\gamma l x \tag{3}$$

De la ecuación (2) se define como $\gamma = f/2\,l$, esto es, la *fuerza en dinas que actúa en 1 cm de longitud de superficie*. Sin embargo, $2\,lx$ es el área de la nueva superficie del líquido producido por *CD*, ΔA. De aquí que la ecuación (3) se convierte también en

$$w = \gamma(2\,lx) = \gamma \Delta A$$

y

$$\gamma = \frac{w}{\Delta A} \tag{4}$$

En consecuencia, γ puede considerarse también como el *trabajo en ergios necesario para formar un centímetro cuadrado de área superficial,* y se encuentra, por lo tanto, referido a la energía libre superficial por centímetro cuadrado de área.

La tensión superficial es una propiedad característica de cada líquido y difiere considerablemente de unos líquidos a otros. De entre los diversos

procedimientos disponibles para medir la tensión superficial, como el tensiométrico, peso de la gota, y el de ascenso capilar, es este último el más importante y se considera el estándar. El método capilar se basa en el hecho de que la mayoría de los líquidos cuando se ponen en contacto con un tubo fino capilar de vidrio, ascienden por el mismo hasta cierto nivel por encima de la del líquido situado fuera del tubo. Este hecho tiene lugar cuando el líquido moja el vidrio, es decir, se adhiere a él. Si no lo moja, como en el caso del mercurio por ejemplo, el nivel interior del capilar queda por debajo del externo, y la superficie del mercurio es convexa, en vez de cóncava como en el caso anterior.

Para comprender la teoría del método, consideremos un tubo fino capilar de radio uniforme, r, sumergido en una vasija que contiene un líquido que humedece un capilar, figura 20–2. Al humedecer la pared interna del capilar aumenta la superficie del líquido y para decrecer la superficie libre aquél ascenderá por el tubo. En cuanto así sucede, se humedece de nuevo el capilar, y el líquido sigue ascendiendo. Pero este proceso no sigue indefinidamente, sino que se detiene cuando la fuerza de tensión superficial que actúa hacia arriba se iguala con la de la columna líquida

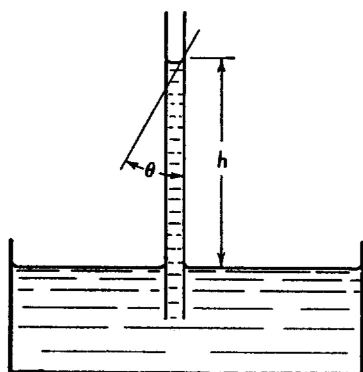


Figura 20–2. Método de ascenso capilar para la determinación de la tensión superficial.

que actúa hacia abajo. Si designamos por γ a la tensión superficial en dinas por centímetro en la circunferencia interna, y consideramos que la fuerza actúa en el ángulo θ, llamado de *contacto*, con la vertical, entonces la fuerza de tensión superficial es

$$f_1 = 2\,\pi r\gamma \cos\theta$$

Esta fuerza se halla balanceada por la de la columna líquida de altura h, esto es,

$$f_2 = \pi r^2 h\rho g$$

donde ρ es la densidad del líquido y g es la aceleración de la gravedad, en

centímetros por seg². Por lo tanto, como en el equilibrio $f_2 = f_1$

$$2\,\pi r\gamma \cos\theta = \pi r^2 h\rho g$$

y

$$\gamma = \frac{rh\rho g}{2\cos\theta} \tag{5}$$

Para la mayoría de los líquidos que mojan el vidrio, θ es esencialmente cero, y el coseno $\theta = 1$. Entonces

$$\gamma = \frac{rh\rho g}{2} \tag{6}$$

y γ se calcula si se dispone del radio del tubo capilar, la densidad del líquido, y la altura a la cual el líquido puede ascender en el capilar.

Para trabajos de precisión deben hacerse dos correcciones: una para el volumen del menisco, y la otra para la densidad del gas situado encima del líquido. Bajo estas condiciones la ecuación 6 se transforma en

$$\gamma = \frac{(h + r/3)(\rho_l - \rho_v)rg}{2} \tag{7}$$

donde ρ_l es la densidad del líquido y ρ_v la del gas que está encima.

Cuando la superficie del vidrio no se moja por el líquido, la ecuación (6) es aplicable aún, pero h es el descenso de nivel del líquido debajo de la del externo al capilar.

En el método tensiométrico se sumerge una horquilla o anillo de platino en el líquido de prueba, midiéndose la fuerza necesaria para separar dicha horquilla o anillo de la superficie líquida. Esta fuerza se relaciona con la tensión superficial. En el método del peso de la gota, por otra parte, el líquido cuya tensión se determina se hace pasar lentamente por una angostura capilar para producir una gota aproximadamente esférica. Cuando la gota alcanza cierto peso definido, que depende del tamaño del extremo del capilar y de la tensión superficial del líquido, se separa y cae. Harkins y Brown [1] han demostrado que si W es el peso de la gota, se cumple

$$\gamma = \frac{Wg}{2\,\pi r\phi} \tag{8}$$

donde ϕ es una función bastante complicada de $(r/V^{1/3})$, donde V es el volumen de la gota. El estudiante que lo desee encuentra los detalles de este procedimiento en el trabajo de Harkins mencionado.

Como puede verse en la tabla 20–1, la tensión superficial de los líquidos disminuye a medida que aumenta la temperatura, y se hace igual a cero

[1] Harkins y Brown, *P. Am. Chem. Soc.*, 41, 499 (1919).

en la temperatura crítica. Esta dependencia se encuentra representada en la ecuación de Ramsay-Shields

$$\gamma\left(\frac{M}{\rho_l}\right)^{2/3} = k(t_c - t - 6) \tag{9}$$

donde γ es la tensión superficial a la temperatura t, y M, ρ_l y t_c son el peso molecular, densidad y temperatura crítica del líquido respectivamente. Puesto que M/ρ_l es el volumen molar del líquido, $(M/\rho_l)^{2/3}$ es una cantidad proporcional a la superficie molar del líquido, y al producto del miembro izquierdo en la ecuación (9) se llama *energía superficial molar.* k es una constante que se supone independiente de la temperatura.

TABLA 20–1. Tensión superficial de los líquidos a diversas temperaturas (Dinas cm^{-1})

Líquido	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Agua	75.64	72.75	69.56	66.18	62.61	58.85
Alcohol etílico	24.05	22.27	20.60	19.01	—	—
Alcohol metílico	24.5	22.6	20.9	—	—	15.7
Tetracloruro de carbono	—	26.8	24.3	21.9	—	—
Acetona	26.2	23.7	21.2	18.6	16.2	—
Tolueno	30.74	28.43	26.13	23.81	21.53	19.39
Benceno	31.6	28.9	26.3	23.7	21.3	—

La ecuación de Ramsay-Shields se ha encontrado que tiene validez en muchos líquidos para temperaturas que van hasta las proximidades de la crítica. Sin embargo, predice que γ se hará igual a cero cuando $t = (t_c - 6)$ y se hará negativa en la temperatura crítica. Para obviar esta dificultad Katayama estableció la siguiente modificación

$$\gamma\left(\frac{M}{\rho_l - \rho_v}\right)^{2/3} = k'(t_c - t) \tag{10}$$

donde ρ_v es la densidad del vapor a la temperatura t, con lo cual $\gamma = 0$ cuando $t = t_c$.

LA TENSION INTERFACIAL Y LA DISPERSION DE LOS LIQUIDOS

Cuando dos líquidos A y B son inmiscibles o parcialmente miscibles y se ponen en contacto, se encuentra que existe una *tensión interfacial* en el límite de las dos capas. Esta tensión, γ_{AB}, es medible por procedimientos similares a los usados en la determinación de la tensión superficial de los

líquidos puros. Su valor generalmente es intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos, γ_A y γ_B, pero en ocasiones, resulta inferior que la de ambos, como se puede observar en la tabla 20–2.

Si una columna de un líquido puro de 1 cm^2 de sección transversal se divide, se crean dos superficies, cada una de ellas con igual área. Como la tensión superficial es también el trabajo necesario para crear un área superficial unidad, el trabajo realizado en aquella división es

$$w_c = 2\gamma \qquad \textbf{(11)}$$

donde w_c es el *trabajo de cohesión* del líquido. De forma análoga, si con-

TABLA 20–2. Tensión interfacial de los líquidos a 20°C (Dinas cm^{-1})

A	B	γ_A	γ_B	γ_{AB}
Agua	Benceno	72.75	28.88	35.0
"	Tetracloruro de carbono	"	26.8	45.0
"	Octano-*n*	"	21.8	50.8
"	Hexano-*n*	"	18.4	51.1
"	Mercurio	"	470.	375.
"	*n*-Octil alcohol	"	27.5	8.5
"	Eter etílico	"	17.0	10.7

sideramos una columna constituida de dos líquidos inmiscibles o parcialmiscibles, el trabajo realizado para separarlos estará dado por

$$w_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \qquad \textbf{(12)}$$

en donde w_a es ahora el *trabajo de adhesión*. Estos dos tipos de trabajo conducen a una cantidad muy importante llamada el *coeficiente de dispersión* y está dado por

$$S_{BA} = w_a - w_{c_B} \qquad \textbf{(13a)}$$
$$= \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} \qquad \textbf{(13b)}$$

S_{BA} es el coeficiente de dispersión del líquido B en la superficie de A, mientras que w_{c_B} es el trabajo de cohesión del líquido B. Un valor positivo de S_{BA} indica que cuando se coloca una pequeña cantidad del líquido B en la superficie de A, se esparcirá de igual forma que lo hace el aceite en el agua. Por otra parte, cuando S_{BA} es negativo no hay derrame, y el líquido adicionado permanece en forma de gotas sobre la superficie.

LA TENSION SUPERFICIAL DE LAS SOLUCIONES

El efecto de las sustancias disueltas en la tensión superficial del solvente queda de manifiesto en los tres tipos de curva presentes en la figura 20–3. En las soluciones del tipo I la adición de soluto conduce a un incremento de la tensión superficial, pero este aumento no es, generalmente, grande. Tal conducta la presentan los electrólitos fuertes, sacarosa, y el ácido aminobenzoico en agua, o la anilina en el ciclohexano. Por otra parte, los no electrólitos o los electrólitos débiles en el agua se comportan según nos muestra la curva II. Esta conducta es muy común, y las soluciones presentan tensiones superficiales que disminuyen con cierta regularidad cuando aumenta la concentración de soluto. Finalmente, el tipo III lo presentan ciertas soluciones acuosas de jabón, ácidos sulfónicos y sulfonatos, así como otros tipos de compuestos orgánicos. Estas sustancias, denominadas *agentes activos superficiales* tienen la capacidad de disminuir la tensión del agua

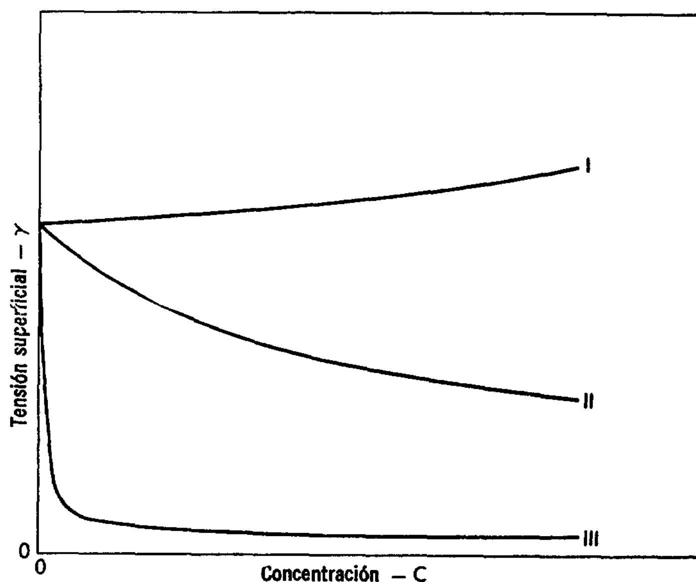


Figura 20–3. Dependencia de la tensión superficial de las soluciones de la concentración de soluto.

a un valor bajo incluso en concentraciones muy pequeñas, así una concentración de 0.0035 moles de oleato sódico por litro de agua, es suficiente para disminuir la tensión superficial del agua desde 72 a 30 dinas cm^{-1} a 25 grados centígrados.

Los solutos que conducen a un decrecimiento de la tensión superficial con el aumento de la concentración se dice que presentan una actividad

superficial positiva, mientras que los que aumentan dicha tensión tienen una actividad negativa.

En 1878 J. Willard Gibbs demostró que la actividad superficial se debía a la distribución desigual del soluto entre la superficie y el cuerpo de la solución. Por un razonamiento puramente termodinámico, dedujo que si un soluto se distribuye de manera que la superficie contiene un exceso de q moles de soluto por 1 cm^2 de área al presente en el cuerpo de la solución, entonces en las soluciones diluidas se cumple que

$$q = -\frac{C}{RT}\frac{d\gamma}{dC} \qquad \textbf{(14)}$$

donde C es la concentración de la solución, T la temperatura absoluta, R la constante de los gases, y $d\gamma/dC$ la velocidad de variación de la tensión superficial de la solución con la concentración. Cuando $d\gamma/dC$ es positiva, es decir, cuando la tensión superficial de la solución aumenta con la concentración, q debe ser negativo, y el cuerpo de la solución es más rica en soluto que la superficie, como en el caso de muchos electrólitos. Sin embargo, cuando la tensión superficial de la solución disminuye con la concentración, $d\gamma/dC$ es negativo, q es positivo, y la superficie contiene una concentración mayor del soluto que la solución. Esto último es lo que sucede con los agentes activos superficiales. Por lo tanto, la actividad superficial positiva está asociada con una adsorción del soluto desde la solución hacia la superficie de ésta, mientras que la actividad negativa se debe a una expulsión de soluto de la superficie. La ecuación (14) se conoce como la de *adsorción de Gibbs.*

FILMES SUPERFICIALES INSOLUBLES

El ácido palmítico ($C_{15}H_{31}COOH$) es insoluble en el agua. Cuando una pequeña cantidad del mismo disuelto en un solvente volátil se coloca sobre la superficie limpia del agua, se evapora el solvente y el ácido palmítico se extiende sobre dicha superficie hasta que se produce una capa de espesor monomolecular. La tensión superficial, γ, de la superficie cubierta por esta capa es menor que la del agua pura, γ_0. La diferencia entre ambas, es decir,

$$f = \gamma_0 - \gamma \qquad \textbf{(15)}$$

se conoce como *presión superficial; f,* es la fuerza que actúa por unidad de longitud del film.

Filmes unimoleculares análogos a los del ácido palmítico se obtienen con muchas sustancias que son insolubles en agua o lo son ligeramente. La presión superficial de estas películas depende del área ocupada por molécula. En el año 1917 Irving Langmuir mostró cómo la presión superficial

se puede determinar como una función del área molecular mediante una *balanza de superficie.* Este aparato está constituido de un vado que contiene agua. Esta pila poco profunda tiene en las cercanías de un extremo una barrera fija que se extiende a través de la pila y flota en el agua. La barrera está provista de un mecanismo que determina cualquier presión ejercida sobre la misma. En la extremidad opuesta de la pila existe una barra móvil que toca también el agua y capaz de comprimir el film contra la barrera fija. Si conocemos el número de moléculas colocadas en la superficie, el área que ocupan está dada por la que ocupan entre las dos

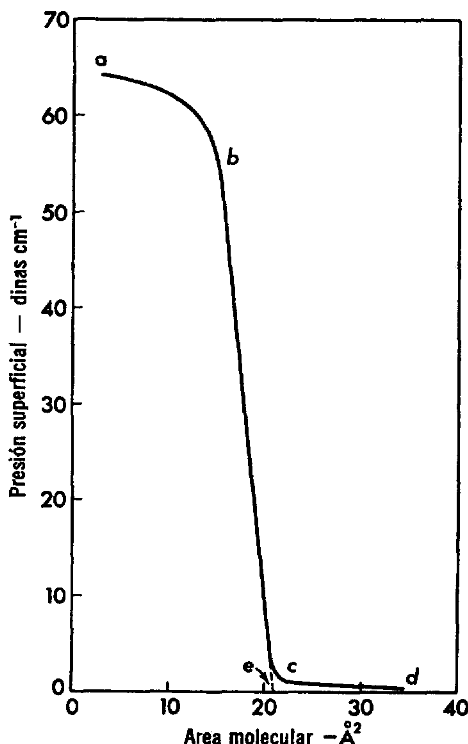


Figura 20–4. Gráfica de área-fuerza para ácido palmítico en agua a 16°C.

barreras. Además, la fuerza total que se ejerce sobre la barra fija dividido por su longitud nos da la presión. Al variar las posiciones de la barra móvil y observar las presiones correspondientes, es posible obtener f para las distintas áreas, σ, ocupadas por una molécula en el film unimolecular.

Una gráfica de f–σ para las películas de ácido palmítico en el agua se muestra en la figura 20–4, y se obtuvieron para una temperatura de 16°C. Para áreas moleculares mayores, como *cd,* la presión superficial es baja. Entre *c* y *b* aquélla asciende rápidamente por compresión alcanzando cierto valor límite según *ab.* Las razones de este comportamiento son las

siguientes: Para áreas entre d y e las moléculas sobre la superficie se hallan separadas suficientemente para permitir una compresión considerable sin un aumento apreciable de la presión superficial. Sin embargo, en cuanto nos aproximamos al punto c el film unimolecular se hace muy compacto, y de aquí que la reducción posterior del área requiere una fuerza considerable. En consecuencia, la presión aumenta considerablemente a lo largo de cb. Finalmente, entre b y a las moléculas se encuentran tan juntas que cualquier intento de reducir el área aún más, ocasiona que el film se combe. La extensión de la línea bc hasta el punto e, que corresponde a $f = 0$, nos da el área ocupada por una molécula de ácido palmítico en una capa monomolecular de empaquetamiento compacto situada sobre la superficie del agua.

Esta área de 21 $Å^2$ corresponde a una sección transversal de la molécula de ácido palmítico. De aquí que las moléculas deben hallarse alineadas verticalmente con el grupo hidrófilo (ávido del agua) —COOH orientado hacia el agua y el hidrófobo (que rechaza el agua) correspondiente al hidrocarburo alejándose del líquido en línea recta con el grupo hidrófilo. Que esta descripción es correcta, se ve confirmada por los cálculos de la longitud de la molécula, y de ahí, de la distancia del enlace C—C, cuyo valor concuerda con el obtenido por difracción de rayos X.

Se han hecho mediciones análogas a las del ácido palmítico con diversos compuestos que van desde los hidrocarburos parafínicos superiores a las estructuras de complejos orgánicos. Al proporcionar información del tamaño y forma de las moléculas, el estudio de los filmes superficiales constituye un procedimiento muy valioso de elucidación de la estructura de una multitud de compuestos orgánicos. Al mismo tiempo proporciona también un conocimiento considerable de la naturaleza de las capas formadas, encontrándose que éstas se comportan obedeciendo la ley de los gases ideales según la relación

$$f\sigma = kT \tag{16}$$

donde $k = R/N$ es la constante de Boltzman, es decir, la constante de gas por molécula. Otros filmes, por otra parte, se comportan como si se tratase de gases no ideales, o incluso como líquidos o sólidos. En efecto, un estudio detallado de las gráficas f–σ de algunas sustancias presenta una gran analogía con las isotermas del dióxido de carbono, de la figura 1–10.

ADSORCION

Hemos observado ya que las fuerzas moleculares en la superficie de un líquido se encuentran en un estado de insaturación o sin balancear, lo cual es válido también para las situadas en la superficie de un sólido donde las moléculas o iones no tienen satisfechas todas sus fuerzas de unión con otras partículas, por lo cual atraen hacia sí, reteniéndolas en su superficie, a las

de los gases o a otras sustancias que se ponen en contacto. Este fenómeno de concentración de una sustancia *sobre* la superficie de un sólido o líquido se denomina *adsorción,* y la sustancia atraída hacia la superficie se llama *fase adsorbida,* mientras que aquélla a que se adhiere es el *adsorbente.*

La *adsorción* es distinta de la *absorción* y entre ambas debe establecerse una clara diferencia. En este último proceso la sustancia no se retiene en la superficie, sino que pasando a su través penetra y se distribuye por todo el cuerpo de un sólido o líquido. Así sucede con el agua absorbida por una esponja, o el vapor de agua absorbido por el cloruro de calcio anhidro; mientras que el ácido acético en solución y varios gases son *ad*sorbidos por el negro de humo. Cuando existe duda del proceso que tiene lugar, se emplea el término *sorción* a veces.

ADSORCION DE GASES POR SOLIDOS

Aunque es posible que todos los sólidos adsorban gases en algún grado, la adsorción por regla general no es muy pronunciada, a menos que el adsorbente posea una superficie considerable por unidad de masa. Por esta razón son tan efectivos como agentes adsorbentes el gel de sílice y los negros de humo obtenidos de diferente procedencia como la madera, hueso y lignito. Estas sustancias tienen una estructura muy porosa y pueden adsorber volúmenes apreciables de gas. El grado de adsorción puede incrementarse aún más por "activación" de los adsorbentes de diferente forma. Así, si el carbón de madera se calienta entre 350° y 1000°C en vacío, en el aire o vapor o en otros gases, la adsorción del tetracloruro de carbono a 24°C se eleva desde 0.011 g por gramo de carbón de madera hasta 1.48 g. La activación lleva en sí aparentemente una destilación de las impurezas de hidrocarburos y conduce a la exposición de mayores superficies de adsorción libre.

La cantidad de gas adsorbido por un sólido depende de la naturaleza y área del adsorbente y del gas adsorbido, así como de la temperatura y presión del gas. La tabla 20–3 muestra la especificidad con que ciertos gases se adsorben por gramo de negrohumo a 15°C. Los volúmenes de gas se hallan reducidos todos a cero grados y 1 atm de presión. Su estudio muestra que el grado de adsorción es paralelo con aumento de temperatura crítica de los gases. Este paralelismo sugiere que los gases que se licúan fácilmente se adsorben más fácilmente, pero no indica que los gases existen como líquidos en la superficie. Se obtiene una correlación análoga con los puntos de ebullición.

Como cabe esperar, un incremento en el área superficial del adsorbente aumenta la cantidad total de gas adsorbido. Como el área superficial de los agentes adsorbentes no se determina en general con facilidad, se acostumbra utilizar la masa como una medida de la superficie disponible

y expresar la cantidad de adsorción por unidad de agente adsorbente usado.

En la adsorción se establece un verdadero equilibrio entre el gas en contacto con el sólido y el de la superficie; es decir, para un adsorbente y gas dados, el grado de adsorción bajo cualquier condición de temperatura y presión es definido y reproducible. Como en todos los equilibrios, el proceso de adsorción se ve afectado considerablemente por la temperatura. Si ésta se incrementa, aquélla disminuye, y viceversa. Así a 600 mm de presión 1 gramo de negro de humo adsorbe 10 cc de nitrógeno a 0°C, 20 cc a −29°C, y 45 cc a −78°C. Estos datos indican que la adsorción de gas va acompañada por un *desprendimiento de calor* llamado *calor de adsorción.*

TABLA 20–3. Adsorción de gases por el carbón activado a 15 °C (1 g de adsorbente)

Gas	Volumen adsorbido (cc)	Temperatura crítica (°K)
H_2	4.7	33
N_2	8.0	126
CO	9.3	134
CH_4	16.2	190
CO_2	48	304
HCl	72	324
H_2S	99	373
NH_3	181	406
Cl_2	235	417
SO_2	380	430

TIPOS DE ADSORCION

El estudio de la adsorción de varios gases en las superficies de los sólidos revela que las fuerzas operativas no son siempre iguales. Generalmente se reconocen dos tipos de adsorción, esto es, una *física* o de van der Waals y otra *química* o activada. La primera se caracteriza por sus calores bajos, del orden de 10,000 calorías o menor por mol de adsorbato, y por el hecho de que el equilibrio es reversible y se establece rápidamente. Este tipo de adsorción tiene lugar cuando el negro de humo adsorbe diversos gases. Las fuerzas que intervienen son de igual naturaleza a las que desvían a los gases de su conducta ideal, es decir, son del tipo de van der Waals. Por otro lado, la adsorción activada o química va acompañada de cambios caloríficos más acentuados y que varían desde 20,000 hasta 100,000 calorías, lo que ocasiona una ligadura mucho más firme del gas a la superficie. Como estos calores son de igual magnitud a los que tienen lugar en

las reacciones químicas, resulta evidente que la adsorción química es una combinación de las moléculas de gas con la superficie formándose un compuesto sobre ésta. En la adsorción del oxígeno sobre el tungsteno se ha encontrado que el trióxido de tungsteno destila de la superficie a unos 1200°K; sin embargo, incluso por encima de esta temperatura, permanece el oxígeno sobre la superficie aparentemente como WO. Podemos citar otros ejemplos de este tipo en el monóxido de carbono sobre el tungsteno; oxígeno en la plata; oro, platino y carbono e hidrógeno sobre el níquel.

Muchos casos de adsorción participan de ambos modos descritos arriba. También algunos sistemas muestran adsorción física a temperatura baja y quimiadsorción cuando se eleva la temperatura. Esto es válido con la adsorción del hidrógeno en el níquel. En general, la adsorción química es más específica que la física y se presenta sólo cuando hay tendencia a la formación de un compuesto entre un gas y el adsorbente. Sin embargo, puesto que las fuerzas de van der Waals no son de naturaleza específica, es posible encontrar una adsorción física en muchas ocasiones, aunque quizá enmascarada por la de tipo químico que es más fuerte.

ISOTERMAS DE ADSORCION

La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante se denomina *isoterma de adsorción.* Se han observado en general cinco tipos de isotermas en la adsorción de gases en sólidos, que se muestran en la figura 20–5. En los casos de la quimiadsorción sólo se presentan isotermas del tipo I, mientras que en la física tienen lugar los cinco casos.

En las isotermas del tipo I, la cantidad de gas adsorbido para una cantidad dada de adsorbente se incrementa con relativa rapidez con la presión y después más lentamente, conforme la superficie comienza a cubrirse con moléculas de gas. Para representar la variación de la cantidad de adsorción por unidad de área o de masa con la presión, Freundlich propuso la ecuación

$$y = kP^{1/n} \tag{17}$$

donde y es el peso o volumen de gas adsorbido por unidad de área o de masa de adsorbente, P es la presión de equilibrio, y k y n son constantes empíricas que dependen de la naturaleza del sólido y gas y de la temperatura. Esta ecuación se puede verificar de la manera siguiente: al tomar logaritmos de ambos lados de la ecuación (17) resulta:

$$\log_{10} y = \log_{10} k + \frac{1}{n} \log_{10} P \tag{18}$$

Si graficamos $\log_{10} y$ contra el $\log_{10} P$, resulta una línea recta, cuya pen-

diente es igual a $1/n$ y la ordenada en el origen es $\log_{10} k$. La figura 20–6 muestra tal gráfica en el caso de la adsorción del nitrógeno sobre la mica a 90°K. En ella y está en mg/cm², mientras que P se expresa en dinas/cm². Aunque las exigencias de la ecuación se satisfacen a presiones bajas, a pre-

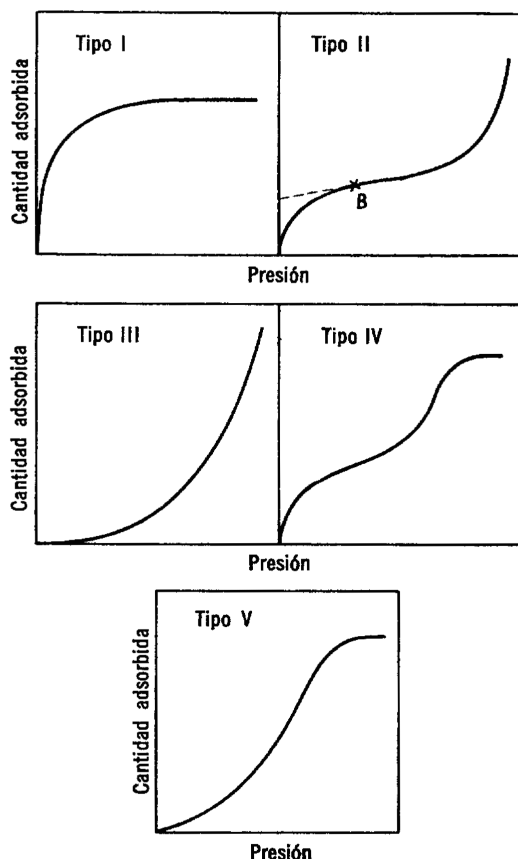


Figura 20–5. Tipos de isotermas de adsorción.

siones elevadas los puntos experimentales quedan fuera de la recta, señalando que esta ecuación no es de validez general al reproducir la adsorción de los gases por los sólidos.

LA ECUACION DE ADSORCION DE LANGMUIR

Una ecuación mucho más exacta para las isotermas del tipo I la dedujo Irving Langmuir [2] por consideraciones teóricas. Para ello postuló que los gases al ser absorbidos por la superficie del sólido forman única-

[2] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.,* **38,** 2221 (1916); **40,** 1316 (1918).

mente una capa de espesor *monomolecular*. Además, visualizó que el proceso de adsorción consta de dos acciones opuestas, una de condensación de las moléculas de la fase de gas sobre la superficie, y una evaporación de las situadas en la superficie hacia el gas. Cuando principia la adsorción, cada molécula que colisiona con la superficie puede condensarse en ella, pero al proseguir esta acción, cabe esperar que resulten adsorbidas aquellas moléculas que inciden en alguna parte de la superficie no cubierta todavía. El resultado es que la *velocidad* inicial de condensación de las moléculas

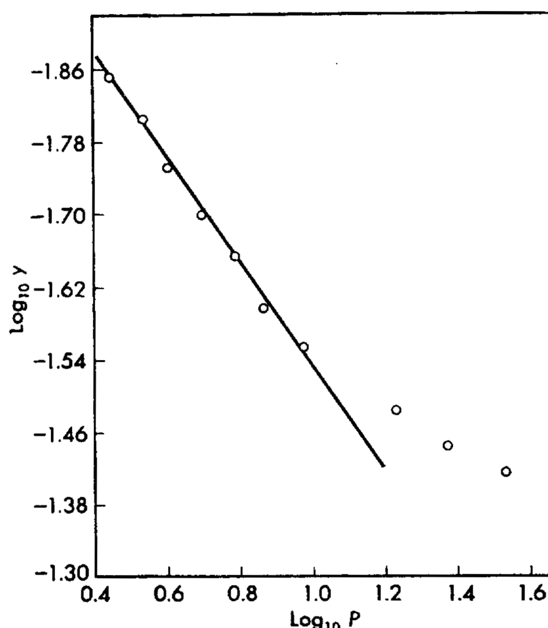


Figura 20–6. Aplicación de la ecuación de Freundlich a la adsorción del N_2 sobre la mica a 90°K.

sobre la superficie es más elevada y decae conforme disminuye la superficie libre disponible. Pero además, una molécula adsorbida en la superficie, es capaz de liberarse por la agitación térmica escapándose hacia el gas. La velocidad de liberación dependerá a su vez de la superficie cubierta aumentando hasta la saturación. Estas dos velocidades, condensación y desorción, alcanzan un momento en que se hacen iguales y entonces se establece el equilibrio.

Podemos proceder a formular matemáticamente estas ideas. Si designamos por θ a la fracción de superficie total cubierta por las moléculas adsorbidas en cualquier instante, entonces la fracción de superficie desnuda y disponible para la adsorción es $(1 - \theta)$. Puesto que, según la teoría cinética, la velocidad con que las moléculas chocan con la unidad de superficie

es proporcional a la presión del gas, la velocidad de condensación de las moléculas debe quedar determinada por la presión y fracción de superficie sin cubrir, es decir,

$$\text{Velocidad de condensación} = k_1(1 - \theta)P$$

donde k_1 es una constante de proporcionalidad. Por otra parte, si designamos por k_2 la velocidad con que se evaporan las moléculas desde la superficie cuando ésta se encuentra totalmente cubierta, entonces para una fracción θ dicha velocidad será

$$\text{Velocidad de evaporación} = k_2\theta$$

Para el equilibrio de adsorción estas velocidades deben igualarse. Por lo tanto,

$$k_1(1 - \theta)P = k_2\theta$$

$$\theta = \frac{k_1P}{k_2 + k_1P}$$

$$= \frac{bP}{1 + bP} \tag{19}$$

donde $b = k_1/k_2$. Ahora bien, la cantidad de gas adsorbido por unidad de área o por unidad de masa de adsorbente, y, debe ser proporcional a la fracción de superficie cubierta, y por lo tanto

$$y = k\theta = \frac{kbP}{1 + bP}$$

$$= \frac{aP}{1 + bP} \tag{20}$$

donde la constante a equivale al producto kb.

La ecuación (20) es la *isoterma de adsorción de Langmuir*. Las constantes a y b son características del sistema en consideración y se evalúan a partir de los datos experimentales. Su magnitud depende también de la temperatura. La validez de la ecuación de Langmuir se verifica fácilmente al dividir ambos lados de (20) por P y tomar los recíprocos. Así resulta

$$\frac{P}{y} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right)P \tag{21}$$

Puesto que a y b son constantes, al graficar P/y contra P debe resultar una línea recta cuya pendiente es b/a y su ordenada en el origen vale $1/a$. La figura 20-7 nos da una gráfica de los datos correspondientes a la figu-

ra 20–6. La línea recta que se obtiene confirma la ecuación de Langmuir e indica la superioridad de su validez frente a la isoterma de Freundlich. Esta prueba y otras análogas, apoyan la hipótesis de Langmuir en relación al mecanismo operante en el proceso de adsorción y a la suposición de que el adsorbente se cubre de una capa monomolecular de gas.

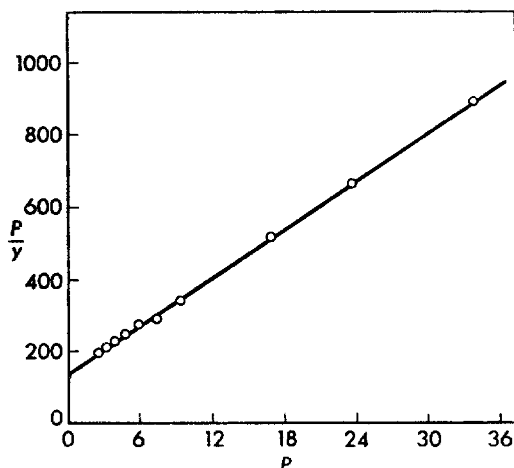


Figura 20–7. Aplicación de la ecuación de adsorción del N_2 sobre mica a 90°K.

ISOTERMAS DE LOS TIPOS II-V

La explicación propuesta a los tipos de isotermas II y III es que la adsorción es en capas *multimoleculares,* es decir, lleva apareada la formación de muchas capas moleculares sobre la superficie en lugar de ser una sola. En base a este postulado Brunauer, Emmett y Teller [3] derivaron para este tipo de isotermas la relación

$$\frac{P}{v(P^0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \left(\frac{c - 1}{v_m c}\right)\frac{P}{P^0} \qquad (22)$$

En esta ecuación v es el volumen, reducido a las condiciones estándar, del gas adsorbido a la presión P y temperatura T, P^0 la presión de vapor saturado del adsorbato a la misma T, v_m el volumen del gas, reducido a las condiciones estándar, adsorbido cuando la superficie se cubre con una capa unimolecular, y c es una constante a una temperatura dada aproximadamente igual a

$$c = e^{(E_1 - E_L)/RT} \qquad (23)$$

[3] Brunauer, Emmett y Teller, *J. Am. Chem. Soc.,* **60,** 309 (1938); **62,** 1723 (1940); S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapors,* Princeton University Press, Princeton, 1943.

Aquí E_1 es el calor de adsorción de la primera capa, y E_L es el de licuefacción del gas. Se deduce que las isotermas del tipo II se obtienen cuando $E_1 > E_L$ y las del tipo III cuando $E_1 < E_L$.

La ecuación (22) se comprueba al graficar $P/v(P^0 - P)$ contra P/P^0. La gráfica debe ser una línea recta con una pendiente igual que $(c - 1)/v_m c$ y una intersección de $1/v_m c$. A partir de estos datos, es posible hallar v_m y también c.

Para explicar los tipos de isotermas IV y V se ha sugerido que las sustancias que presentan esta conducta llevan a cabo no sólo una adsorción de muchas capas moleculares sino también la condensación del gas en los poros y capilares del adsorbente. Los dos tipos surgen de nuevo de las magnitudes relativas de E_1 y E_L. Cuando $E_1 > E_L$, se obtienen isotermas del tipo IV, mientras que cuando $E_1 < E_L$, resultan las del tipo V.

Aunque estas teorías explican relativamente bien las isotermas complejas, son insuficientes para explicar cuantitativamente todos los fenómenos observados.

DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL DE LOS ADSORBENTES

La pregunta acerca del área que poseen los sólidos finamente divididos es importante no sólo en la adsorción, sino también en la catálisis por contacto y en muchos otros campos. Brunauer, Emmett y Teller[4] mostraron que es posible usar la adsorción de gases por tales materiales para la determinación de superficies específicas, proporcionando así un medio muy útil de considerable uso actual.

El método de B-E-T se basa en lo postulado antes, para lo cual hay una justificación considerable, esto es, que en la adsorción de gases que presentan isotermas del tipo II el punto B de la figura 20–5 corresponde al volumen adsorbido necesario para dar una capa monomolecular del gas sobre la superficie. Este punto corresponde a v_m en la ecuación (22). De ser así, el área del sólido para un peso definido de adsorbente está dado por

$$\Sigma = \left(\frac{P_0 v_B}{RT_0}\right) NS \tag{24}$$

En esta ecuación Σ es el area en Å^2, $P_0 = 1$ atm, $T_0 = 273.2$°K, R es la constante de los gases, v_B el volumen correspondiente al punto B, N es el número de Avogadro y S es el área ocupada sobre la superficie por una molécula de gas. La práctica general es la de convertir Σ a metros cuadrados por gramo o bien a acres por libra.

[4] Brunauer, Emmett y Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1754 (1935); **59**, 1553 (1937); **59**, 2682 (1937).

En la determinación de áreas se suele utilizar con frecuencia el nitrógeno en su punto normal de ebullición (−195.8°C) o el aire líquido (−183°C). A esta temperatura el área de la molécula de nitrógeno se toma igual a 16.2 Å^2.

Otro procedimiento usual en la determinación de áreas de sólidos fue propuesto por Harkins y Jura.[5] En éste se grafica $\log_{10} P/P^0$ contra $1/v^2$, donde todos los símbolos tienen el mismo sentido de antes, y se toma la pendiente de la porción lineal de la curva. Se deduce el área de la pendiente, A,

$$\Sigma = k\sqrt{-A} \tag{25}$$

donde k es una constante para un gas a cierta temperatura, que, para áreas en m^2/g, en el caso de N_2 es de 4.06 a −195.8°C, para n-butano a 0°C vale 13.6, en el n-heptano *a* 25°C es 16.9 y en el caso del vapor de agua a la misma temperatura es 3.83. Este procedimiento se halla de acuerdo con los resultados obtenidos por el B-E-T.

Más recientemente aún, Maron, Bobalek y Fok[6] han descrito un procedimiento para la determinación de las superficies de los negros de carbono por la adsorción de jabón desde las soluciones acuosas. El método involucra la determinación de la cantidad de jabón requerido para cubrir la superficie de una masa unitaria de negro de carbón con una capa monomolecular. De este conocimiento y de la superficie ocupada por una molécula de jabón, es posible calcular el área superficial del negro de carbón.

ADSORCION DE SOLUTOS POR SOLIDOS

Las superficies sólidas pueden adsorber también sustancias disueltas. Así, cuando una solución de ácido acético en agua se agita con carbón activado, disminuye la concentración de ácido en dicha solución. Análogamente se puede emplear el carbón activado para extraer el amoníaco de las soluciones de hidróxido amónico, fenolftaleína de las soluciones ácidas o básicas, etc. También el cloruro de plata recién precipitado tiende a adsorber a los iones cloro como plata dependiendo de cuales estén en exceso, mientras que el trisulfuro de arsénico tiende a adsorber los iones de azufre procedentes de las soluciones en que se precipitan.

Por regla general el carbón activado es mucho más efectivo en adsorber no electrólitos que electrólitos desde una solución, y el grado de adsorción depende del peso molecular del adsorbato. Por el contrario, los sólidos inorgánicos tienden a adsorber electrólitos con mayor facilidad que los no electrólitos. Esta tendencia de los adsorbentes para atraer ciertas sustancias

[5] Harkins y Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1366 (1944).
[6] Maron, Bobalek y Fok, *J. Colloid. Sci.*, 11, 21 (1956).

de preferencia a otras, conduce en ocasiones al fenómeno de *adsorción negativa,* es decir, la concentración de un soluto se incrementa en realidad después de un tratamiento con el agente adsorbente. Las soluciones de cloruro potásico agitadas con negro de humo animal ofrecen un ejemplo al caso. La explicación sugerida para la adsorción negativa es la de que el solvente, en este caso agua, se adsorbe de preferencia al electrólito, y en consecuencia se eleva la concentración del soluto. Sin embargo, a concentraciones elevadas, el cloruro de potasio muestra adsorción positiva, siendo adsorbida la sal de preferencia al agua.

La adsorción a partir de las soluciones sigue en general los lineamientos establecidos antes para los gases y se halla sujeta a los mismos factores. Como se señaló anteriormente, algunos adsorbentes son más específicos que otros al atraer sustancias en la superficie. También conforme quedó establecido, el aumento de la temperatura hace decrecer el grado de adsorción y viceversa. La adsorción de solutos, como los gases, involucra el establecimiento de un equilibrio entre la cantidad adsorbida en la superficie y la concentración de sustancia en solución. La variación del grado de adsorción con la concentración de soluto se encuentra establecido por la ecuación de Freundlich, que en este caso parece trabajar mejor que en el de los gases. A este fin, cabe escribir la ecuación (17), así:

$$y = kC^{1/n} \tag{26}$$

donde y es la masa de sustancia adsorbida por unidad de la masa adsorbente, C es la concentración de soluto en el equilibrio, mientras que k y n

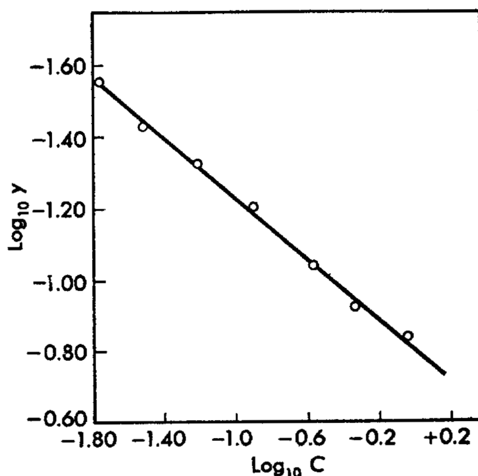


Figura 20–8. Aplicación de la ecuación de Freundlich a la adsorción del ácido acético por el negro de humo a 25°C.

son constantes empíricas. De nuevo, al tomar logaritmos de ambos miembros de la ecuación (26), resulta

$$\log_{10} y = \log_{10} k + \frac{1}{n} \log_{10} C \tag{27}$$

y por lo tanto una representación gráfica del $\log_{10} y$ contra el $\log_{10} C$ debe ser lineal con una pendiente igual a $1/n$ y la intersección en el origen vale $\log_{10} k$. La figura 20-8 nos muestra una gráfica tal, basada en los datos obtenidos por la adsorción del ácido acético a 25°C desde una solución acuosa llevada a cabo por el negro de humo animal. En la figura y se expresa en gramos de ácido acético adsorbidos por gramo de adsorbente, mientras que C se expresa en moles por litro. De la pendiente e intersección con el eje de ordenadas de la línea recta encontramos que $n = 2.32$, $k = 0.160$ y, por tanto, de estos datos resulta que para una temperatura de 25°C $y = 0.160\, C^{1/2.32}$.

APLICACIONES DE ADSORCION

La adsorción encuentra numerosas aplicaciones tanto en los laboratorios de investigación como en la industria. La adsorción de gases sobre los sólidos se emplea en el laboratorio para preservar el vacío entre las paredes de las vasijas de Dewar diseñadas para almacenar aire o hidrógeno líquidos. El carbón activado, al colocarse entre las paredes, tiende a adsorber todos los gases que aparecen como consecuencia de las imperfecciones del vidrio o por difusión a través del vidrio. También desempeña un importantísimo papel en la catálisis de las reacciones de gas por las superficies sólidas. Este tema se tratará con mayor detalle a continuación. Además, todas las máscaras antigás son simplemente artefactos que contienen un adsorbente o conjunto de ellos que eliminan, por preferencia, los gases venenosos purificando así el aire de respiración. De manera análoga se emplean en la industria para recuperar vapores solventes del aire o, en particular, solventes desde mezclas de otros gases.

Como aplicaciones de la adsorción desde las soluciones podemos mencionar la clarificación de los licores del azúcar por el negro de humo, la remoción de la materia colorante de diversas soluciones, y la recuperación de los tintes desde las soluciones diluidas en numerosos solventes. También la adsorción se ha utilizado para la recuperación y concentración de las vitaminas y otras sustancias biológicas y ahora encuentra su utilidad en el método denominado de *análisis cromatográfico*. Este, de una manera esquemática, consiste en la evaluación de pequeñas cantidades de sustancia por la adsorción progresiva de numerosos constituyentes presentes de forma simultánea en una solución o gas.

Los agentes activos superficiales hallan una extensa aplicación en los detergentes, pinturas, lubricación y en otra multitud de campos. Todas las

superficies se cubren de capas sólidas, líquidas o de gas, y el problema de su remoción es a veces importante. Las sustancias que desplazan estos materiales adherentes se denominan *agentes humectantes* que disminuyen las tensiones interfaciales por adsorción preferente y permiten así que se humedezca la superficie por un líquido. Si a esta acción acompaña la dispersión del film desplazado, tenemos un *detergente*, es decir, una sustancia adecuada para la eliminación de la suciedad y grasa. Entre los agentes humectantes típicos usados en el comercio se encuentran los alcoholes alifáticos, alcoholes sulfonados superiores, naftalenos alquilsulfónicos y jabones de diversas clases.

CATALISIS DE LAS REACCIONES GASEOSAS POR LAS SUPERFICIES DE LOS SOLIDOS

Muchas reacciones se catalizan por los sólidos. La característica de todas ellas, es que proceden no en la fase de gas, sino en la superficie del catalizador sólido. Por esa razón, a este tipo de proceso se le conoce como una *catálisis de contacto.* La reacción catalítica comprende, al menos, cuatro etapas diferentes, que son: (a) adsorción de los gases de reacción en la superficie del catalizador; (b) activación de los reactivos adsorbidos; (c) reacción del gas activado en la fase adsorbida, y (d) difusión de los productos de reacción desde la superficie en la fase de gas. Aunque cada una de las etapas puede presentar la mínima velocidad, condicionando así la del proceso global, se ha encontrado que es posible encontrar la cinética de tales reacciones desde el punto de vista de la adsorción y formular ecuaciones de velocidad en términos de los principios basados en las isotermas de adsorción de Langmuir.

La teoría de la catálisis de contacto comienza con el concepto de Langmuir de que un gas es adsorbido sobre la superficie de un sólido en una capa *cuyo espesor es la de una sola molécula.* Además, no es necesario que toda la superficie se cubra con el gas adsorbido. En efecto, hay partes cubiertas y otras desnudas, pero sólo en las primeras es donde se lleva a cabo la reacción y, por lo tanto, son las que condicionan la velocidad. Si, por consiguiente, procedemos a usar la ley de acción de masas para establecer las ecuaciones de la velocidad de tales reacciones, debemos considerar no la concentración o presión de los reactivos en la fase de gas, sino a su concentración en la capa adsorbida. La función de la fase gaseosa es la de controlar simplemente la concentración de las moléculas en la capa adsorbida. Como dicha concentración es proporcional en todo momento a la *fracción de superficie cubierta,* la velocidad de reacción será también proporcional a esta fracción y, por lo tanto,

$$\text{Velocidad} = k'\theta \qquad \textbf{(28)}$$

donde θ es la fracción de la superficie cubierta por el reactivo, mientras que k' es una constante de proporcionalidad.

Hemos visto que, para cualquier gas absorbido, θ es dado por

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \tag{29}$$

donde b es una constante y P es la presión del gas en contacto con el adsorbente. Esta es la expresión para θ para insertarse en (28). Cuando un gas se adsorbe sólo débilmente, b es muy pequeño, y bP resulta despreciable frente a la unidad. Bajo estas condiciones, θ llega a valer

$$\theta = bP \tag{30}$$

es decir, *la fracción de superficie cubierta cuando un gas es ligeramente adsorbido es directamente proporcional a al presión.* Si es fuertemente adsorbido, como en el caso en que b, P o ambos son altos, entonces $bP \gg 1$, y la ecuación (29) se reduce a

$$\theta = \frac{bP}{bP} = 1 \tag{31}$$

Por esa razón, *cuando un gas es adsorbido fuertemente por una superficie, ésta se halla totalmente cubierta y $\theta = 1$.*

Otra deducción que cabe hacer desde la ecuación (29), también de interés, es que $(1 - \theta)$, la fracción de superficie desnuda, es

$$\begin{aligned}(1 - \theta) &= 1 - \left(\frac{bP}{1 + bP}\right) \\ &= \frac{1}{1 + bP}\end{aligned} \tag{32}$$

Para una adsorción considerable $bP \gg 1$ y, por lo tanto,

$$(1 - \theta) = \frac{1}{bP} = \frac{b'}{P} \tag{33}$$

De la ecuación (33) vemos que, cuando un gas es adsorbido fuertemente sobre una superficie, la fracción de esta última que aún permanece *libre y disponible para la adsorción de otros gases es inversamente proporcional a la presión del gas adsorbido.*

Con la ayuda de estas ecuaciones estamos en condiciones ahora de ilustrar la cinética de las reacciones heterogéneas en cierto número de casos simples. Los ejemplos se reducirán a las reacciones en las cuales participa un solo gas como reactivo. Para situaciones más complejas el estudiante puede recurrir al libro de Schwab, Taylor y Spence citado al final de este capítulo.

GAS DE UN SOLO REACTIVO LIGERAMENTE ADSORBIDO

Consideremos un gas A que se descompone sobre la superficie de un catalizador sólido de acuerdo con la reacción



$$A \longrightarrow \text{Productos} \tag{34}$$

Designemos por θ_A a la fracción de superficie cubierta por A en el instante t y a presión P. Por tanto, de acuerdo con la ecuación (28), la velocidad de la reacción debe ser

$$\text{Velocidad} = k'\theta_A$$

Cuando A es adsorbida sólo ligeramente, θ_A está dado por la ecuación (30). De aquí,

$$-\frac{dP}{dt} = k'bP = kP \tag{35}$$

donde $k = k'b$ es la constante de velocidad de la reacción. La integración de (35) da

$$k = \frac{2.303}{t}\log_{10}\left(\frac{P_i}{P}\right) \tag{36}$$

Aquí P_i es la presión inicial de A y P su presión en cualquier instante t. Esta ecuación es idéntica en forma con la de una reacción homogénea de primer orden. Por esta razón se dice que las ecuaciones (35) ó (36) representan las reacciones heterogéneas de *primer orden.*

Se ha encontrado que un número considerable de reacciones siguen la ecuación (36). Entre éstas podemos mencionar la descomposición de la fosfamina por el vidrio, porcelana y sílice; la descomposición de los vapores del ácido fórmico por el vidrio, platino y rodio; la del óxido nitroso

TABLA 20–4. Descomposición del N_2O sobre el oro a 900°C

t (seg)	P (mm Hg)	k (seg^{-1})
0	200	—
900	167	2.01×10^{-4}
1800	136	2.15
3180	100	2.18
3900	86	2.17
4800	70	2.19
6000	54	2.18
7200	44	2.10

por el oro, y la disociación del yoduro de hidrógeno por el platino. En la tabla 20–4 se muestran algunos datos de la disociación del óxido nitroso sobre el oro,[7] que pueden considerarse típicos de todas las reacciones señaladas.

REACTIVO GASEOSO FUERTEMENTE ADSORBIDO

En este caso, $\theta = 1$, y la velocidad de la reacción viene dada por

$$-\frac{dP}{dt} = k \tag{37}$$

es decir, *es constante e independiente de la presión.* Una reacción que obedece la ecuación (37) se dice que es de *orden cero.* La integración de esta última ecuación nos da

$$k = \frac{P_i - P}{t} \tag{38}$$

Hinshelwood y Burk[8] hallaron que la descomposición del amoniaco sobre el tungsteno resulta prácticamente independiente de la presión inicial y que procede de acuerdo con la ecuación (37). Esto puede verse de los resultados señalados en la tabla 20–5. El mismo comportamiento se ha observado en la descomposición del amoniaco sobre superficies de molibdeno y osmio, y en la disociación del yoduro de hidrógeno sobre el oro.

TABLA 20–5. Descomposición del NH_3 sobre el tungsteno a 856°C (P_i = 200 mm de Hg)

t (seg)	$P_i - P$ (mm Hg)	k (mm Hg seg^{-1})
100	14	0.14
200	27	0.14
300	38	0.13
400	48	0.12
500	59	0.12
1000	112	0.11

REACTIVO GASEOSO MODERADAMENTE ADSORBIDO

Cuando el reactivo se adsorbe moderadamente, la velocidad de reacción es proporcional a la fracción de superficie cubierta como la establecida en la

[7] Hinshelwood y Pritchard, *Proc. Roy. Soc.,* **108A**, 211 (1925).
[8] Hinshelwood y Burk, *J. Chem. Soc.,* **127**, 1116 (1925).

ecuación (29), es decir,

$$-\frac{dP}{dt} = k'\left(\frac{bP}{1 + bP}\right) = \frac{kP}{1 + bP} \tag{39}$$

Esta ecuación puede aproximarse por la expresión

$$-\frac{dP}{dt} = kP^n \tag{40}$$

que hace la velocidad proporcional a la cantidad adsorbida según lo establece la isoterma de Freundlich. Stock y Bodenstein[9] usaron la ecuación (40) para representar la descomposición de la estibina sobre el antimonio a 25°C, mientras que la ecuación (39) se halló válida en la descomposición del óxido nitroso por el óxido de indio.[10]

REACCIONES RETARDADAS

En algunas reacciones la superficie catalítica adsorbe no sólo al reactivo, sino también al producto de la reacción. En efecto, a veces el producto se adsorbe más fuertemente que el reactivo. Como en este caso se disminuye la superficie disponible para la condensación del reactivo, la fracción de la superficie cubierta por el último debe disminuir y, por lo tanto, también la velocidad de reacción. De aquí que *el efecto de un producto fuertemente adsorbido es la de retardar la reacción que lo produce.*

Consideremos específicamente la reacción



$$A \longrightarrow B + C \tag{41}$$

donde el reactivo A es adsorbido débilmente, mientras que B lo es fuertemente. Designemos por P_A y P_B a las presiones de A y B respectivamente en el instante t, y por $(1 - \theta_B)$ a la fracción de la superficie no cubierta por B. La velocidad de reacción de A será proporcional a la de las moléculas de A ligándose a la superficie, es decir, a la fracción de superficie expuesta y a la presión. Por lo tanto,

$$-\frac{dP_A}{dt} = k'(1 - \theta_B)P_A \tag{42}$$

Pero cuando un gas se adsorbe fuertemente, $(1 - \theta)$ viene dado por la ecuación (33) que en este caso adquiere la forma $(1 - \theta_B) = b'P_B$. Al sustituir este valor de $(1 - \theta_B)$ en la ecuación (42), obtenemos para la

[9] Stock y Bodenstein, *Berichte,* **40,** 570 (1907).
[10] Schawb, Staeger y V. Baumbach, *Z. physik. Chem.,* **21B,** 65 (1933).

velocidad de reacción

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{k'b'P_A}{P_B}$$
$$= \frac{kP_A}{P_B} \tag{43}$$

es decir, que esa velocidad es directamente proporcional a la presión del reactivo e *inversamente* a la presión del producto responsable del retardo.

La descomposición del amoniaco sobre el platino a 1,138°C obedece la ecuación (43) como lo demostraron Hinshelwood y Burk.[11] El nitrógeno parece que no ejerce efecto alguno sobre la reacción, pero el hidrógeno formado exhibe una acción retardadora, como puede observarse desde la tabla 20–6. En ésta, la columna 1 nos da el decrecimiento de la presión del amoniaco observado a los 120 seg, comenzando en todos los casos con 100 mm, mientras que la columna 2, nos da la presión adicionada del hidrógeno que se encuentra inicialmente. Para un aumento de tres veces en la presión del gas retardador, la descomposición disminuye en un período igual de un 33 a un 10% del total.

TABLA 20–6. Retardo debido al hidrógeno en la descomposición del amoniaco sobre Pt a 1,138°C (P_i = 100 *mm* Hg)

ΔP_{NH_3} en 120 seg (mm)	P_{H_2} agregado inicialmente (mm)
33	50
27	75
16	100
10	150

Cuando el producto responsable de la acción de retardo se adsorbe sólo moderadamente, la ecuación (42) es aplicable aún, pero $(1 - \theta_B)$ viene dado por la ecuación (32). Para este caso resulta

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{kP_A}{1 + bP_B} \tag{44}$$

Esta expresión tiene validez en la descomposición del óxido nitroso sobre el platino, óxido de cadmio, óxido cúprico, y de níquel. El gas que ejerce acción retardadora es el oxígeno.

[11] Hinshelwood y Burk, *J. Chem. Soc.*, **127**, 1114 (1925).

EL ORDEN DE LAS REACCIONES HETEROGENEAS

El orden de una reacción heterogénea está definido por el exponente total con que aparecen las presiones en la ecuación de la velocidad. Un criterio más conveniente de este orden n, es el período de vida media, que resulta inversamente proporcional a la potencia $(n - 1)$ de la presión inicial. Por estudio de la vida media de una reacción como función de la presión inicial, es posible evaluar $n - 1$ y de aquí el orden de la reacción.

El valor de n así obtenido, no necesariamente es el orden verdadero de la reacción como tiene lugar sobre la superficie. Más bien, es el orden aparente deducido al seguir la reacción superficial indirectamente a través de su influencia sobre la presión de la fase gaseosa. Como hemos visto en los ejemplos citados, n puede o no ser un número entero. Cuando se adsorbe débilmente un solo gas de reacción, ésta es de primer orden y $n = 1$. Si la adsorción es intensa, $n = 0$, y la reacción procede independientemente de la presión. Por otro lado, la adsorción involucrada en la descomposición de la estibina sobre el antimonio, $n = 0.6$. Estos últimos resultados son difíciles de comprender si no se recuerda que en las reacciones heterogéneas sólo se obtienen órdenes aparentes, y que los cambios proceden sobre la superficie con órdenes que pueden ser muy distintos de los anteriores.

Para un solo gas de reacción ligeramente adsorbido, cuando los productos no exhiben retardo, los órdenes aparentes y verdaderos son idénticos o pueden considerarse como tales. Pero no sucede lo mismo con aquellas reacciones de orden cero o fraccional, donde el orden verdadero debe deducirse de la naturaleza de la reacción y algún otro dato disponible. Esta correlación de los órdenes de reacción se ve aún más complicada por la adsorción y retardo debidos a los productos. En general, el efecto de un producto adsorbido intensamente, esto es, cuando la superficie libre es inversamente proporcional a su presión, nos da un orden aparente *una vez menor que el verdadero*. Esto se observa fácilmente al integrar la ecuación de la velocidad de tal proceso, y resolverla para el tiempo de vida media. En consecuencia, cuando se encuentra un orden aparente de reacción igual a cero por efecto de un producto adsorbido fuertemente, debemos suponer que la reacción tiene un orden verdadero igual a uno.

EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS REACCIONES HETEROGENEAS

También en este caso, como en el de las reacciones homogéneas, la influencia de la temperatura en la constante de la velocidad k viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad (45)$$

donde E_a es la *energía de activación aparente,* que evaluada de las constantes de velocidad observadas, no es necesariamente la energía requerida para activar los reactivos sobre la *superficie* como corresponde a la verdadera energía de activación. Esta última se ve modificada por los calores de adsorción de los reactivos, o reactivos y productos, para dar una energía de activación aparente que puede ser muy distinta de la real. Hinshelwood [12] discute la relación entre las dos energías de activación.

Al comparar las energías de activación de las reacciones gaseosas en las superficies de los sólidos con las mismas, verificándose homogéneamente, se observa casi invariablemente que las primeras son menores que las últimas. En consecuencia, la presencia de un catalizador conduce a la disminución de la energía neta requerida para la activación de una reacción dada. Con esta barrera de energía más baja pueden entrar las moléculas en reacción con mayor facilidad que en el caso de que proceden homogéneamente. Esta disminución de la energía de activación se explica por el cambio de mecanismo producido por la presencia y participación de la superficie sólida en la secuencia de la reacción.

VENENOS DE LOS CATALIZADORES

Con frecuencia pequeñas cantidades de sustancias extrañas agregadas a un sistema reaccionante son suficientes para detener considerablemente la actividad catalítica superficial. Tales sustancias se denominan *venenos de los catalizadores* y son de dos clases: temporales y permanentes. En los temporales, el envenenamiento tiene lugar en el período en que el veneno está en contacto con el catalizador. En cuanto aquél se remueve se restaura la actividad. La disminución de ésta se debe, en la mayoría de las ocasiones, a la fuerte adsorción preferencial del veneno sobre la superficie del catalizador. Con una adsorción suficientemente fuerte, el reactivo puede desplazarse completamente, y la superficie total se cubre de una capa inactiva de veneno.

Una ilustración del envenenamiento temporal es el efecto retardador ejercido por el monóxido de carbono sobre la hidrogenación del etileno en presencia del cobre.[13] En esta clase se incluye también a reacciones en las que tiene lugar el retardo ocasionado por los productos. Al expresar la velocidad de las mismas, la presión del veneno aparece en el denominador de la ecuación de la velocidad tanto si el veneno toma parte o no en la reacción.

Un envenenamiento permanente, por otra parte, involucra un intercambio químico entre la superficie y el veneno para producir una super-

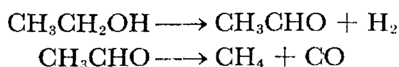
[12] C. N. Hinshelwood, *Kinetics of Chemical Change,* Oxford University Press, Oxford, 1940.

[13] Pease, *J. Am. Chem. Soc.,* 45, 1196, 2235 (1923); Pease y Stewart, *ibid.,* 47, 1235 (1925).

ficie que es inerte químicamente. La actividad se restablece por rejuvenecimiento químico. Entre los venenos permanentes se encuentran los compuestos volátiles de silicio y azufre, que son fatales en la vida de muchos catalizadores, de la misma forma que lo son los compuestos de arsénico, especialmente al platino.

Las muy pequeñas cantidades suficientes para envenenar la superficie del catalizador han conducido a que H. S. Taylor sugiera que sólo una pequeña parte de la superficie total expuesta sea activa catalíticamente. Este investigador y otros, demostraron que la cantidad de veneno suficiente para detener la actividad, es a veces tan pequeña que no podría alcanzar a cubrir la superficie total ni aun con una capa monomolecular. En su teoría de los *centros activos,* Taylor explica este hecho al considerar la superficie irregular, con una actividad catalítica localizada en ciertos puntos, en cuanto ellos se cubren con el veneno, disminuye la actividad reduciéndose prácticamente a cero. Además, como estos puntos son sólo una parte pequeña de la superficie total, la cantidad de sustancia necesaria para envenenar el catalizador es muy pequeña.

El envenenamiento catalítico es usualmente muy específico y puede lograrse partido del mismo para controlar los productos de una reacción. Por ejemplo la descomposición del alcohol en presencia del cobre procede en dos etapas,



$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$
$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

la primera de las cuales no se ve influenciada por el vapor acuoso, mientras que la segunda se encuentra retardada considerablemente. Por esa razón, utilizando alcohol con algo de agua en él, Armstrong y Hilditch [14] fueron capaces de incrementar el rendimiento de acetaldehído y prevenir prácticamente la formación del metano indeseable.

REFERENCIAS

1. N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces,* Oxford University Press, Nueva York, 1949.
2. A. W. Adamson, *The Physical Chemistry of Surfaces,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1960.
3. J. J. Bikerman, *Surface Chemistry,* Academic Press, Nueva York, 1958.
4. S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapors,* Princeton University Press, Princeton, 1943.
5. W. E. Garner, *Chemisorption,* Butterworths Scientific Publications, Londres, 1957.
6. R. H. Griffith, *The Mechanism of Contact Catalysis,* Oxford University Press, Nueva York, 1946.

[14] Armstrong y Hilditch, *Proc. Roy Soc.,* **97A**, 262 (1920).

7. W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films,* Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1952.
8. C. N. Hinshelwood, *Kinetics of Chemical Change,* Oxford University Press, Nueva York, 1940.
9. Komarewsky y Riesz, *Catalytic, Photochemical and Electrolytic Reactions,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1956.
10. Schwab, Taylor y Spence, *Catalysis,* D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, Nueva Jersey, 1937.
11. A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry,* Interscience Publishers, Incorporated, Nueva York, 1959. Capítulos 13 y 14.

PROBLEMAS

1. El radio de un capilar dado es de 0.105 mm. Un líquido cuya densidad es 0.800 g/cc asciende en este capilar hasta una altura de 6.25 cm. Calcular la tensión superficial del líquido.

2. La tensión superficial del mercurio a 0°C es 480.3 dinas/cm, mientras que la densidad es 13.595 g/cc. Si se desea obtener una *caída* de altura de 10.0 cm, ¿qué radio del tubo capilar de vidrio debe usarse? *Respuesta:* 0.00720 cm.

3. Al medir la tensión superficial de un líquido por el procedimiento del peso de la gota, se encuentra que 12 gotas, que caen a través de una punta capilar de 0.8 cm, pesan 0.971 g. Si $\phi = 0.6000$, en estas condiciones, ¿cuál es la tensión superficial del líquido? *Respuesta:* 52.60 dinas/cm.

4. Calcular la temperatura crítica del CO_2 a partir de los datos siguientes:

t (°C)	ρ_l (g/cc)	γ (dinas/cm)
0	0.927	4.50
20	0.772	1.16

5. Con los datos siguientes, que corresponden al CH_3Cl,

t (°C)	0	10	20
γ (dinas/cm)	19.5	17.8	16.2
ρ_l (g/cc)	0.955	0.937	0.918
ρ_v (g/cc)	0.00599	0.00820	0.0110

determinar la constante k en la ecuación Ramsay-Shields y la temperatura crítica del líquido. *Respuesta:* $k = 2.05$; $t_c = 140$°C.

6. Usando los datos dados en el problema anterior, determinar la constante k' en la ecuación de Katayama y t_c del CH_3Cl.

7. A 20°C las tensiones superficiales del agua y del mercurio son, respectivamente, 72.8 y 483 dinas cm^{-1}, mientras que la tensión interfacial entre las dos es de 375 dinas cm^{-1}. Calcular: (a) el trabajo de cohesión del mercurio; (b) el de adhesión, y (c) el coeficiente de esparcimiento del mercurio en el agua. ¿Se esparce el mercurio en el agua? *Respuesta:* No.

8. Utilizando los datos del problema 7, hallar: (a) el trabajo de cohesión del agua, y (b) el coeficiente de esparcimiento del agua en el mercurio. ¿Se esparcirá el agua sobre la superficie del mercurio?

9. A 19°C la tensión superficial de las soluciones del ácido butírico en agua, γ, se puede representar mediante la ecuación

$$\gamma = \gamma_0 - a \ln (1 + bC)$$

donde γ_0 es la tensión superficial del agua, mientras que a y b son constantes. Establecer la expresión para el exceso de concentración superficial q como una función de C.

10. Para el ácido butírico, las constantes en el problema anterior son $a = 13.1$ y $b = 19.62$. Calcular q para la concentración de 0.20 moles/lt.

Respuesta: 4.32×10^{-10} moles cm^{-2}.

11. De los datos dados en los problemas 9 y 10 calcular el valor límite de q a medida que C se hace grande. (*Sugerencia:* Suponer que $bC \gg 1$.)

12. Suponiendo que las únicas moléculas presentes en la superficie son las que corresponden a un exceso, calcular, a partir del resultado del problema 11, el área en Å^2 ocupada por una molécula de ácido butírico en la superficie de la solución.

Respuesta: 30.5 Å^2.

13. En un experimento realizado con una balanza superficial que involucra la dispersión del ácido mirístico en agua, se expandió 1.53×10^{-7} moles de ácido sobre un área de 12.00 cm de ancho y 24.40 cm de largo. La fuerza ejercida sobre la barrera fija, cuya longitud efectiva es de 11.20 cm, se encontró que era de 122.0 dinas. Hallar: (a) la presión superficial, y (b) el área en Å^2 ocupada por la molécula del ácido. *Respuesta:* (a) 10.9 dinas cm^{-1}; (b) 31.8 Å^2.

14. La densidad del hidrocarburo parafínico dodecano-*n* ($C_{12}H_{26}$) de cadena lineal es 0.751 g cc^{-1} a 20°C. Si el área de la sección transversal de la molécula es 20.7 Å^2, calcular: (a) la longitud de la molécula, y (b) la distancia promedio entre dos átomos de carbono adyacente, ambos en Å.

15. A 25°C y una presión superficial de 0.10 dinas cm^{-1}, el ácido láurico ocupa un área de 3,100 Å^2 por molécula sobre una superficie acuosa. Suponiendo que el film lo constituye un gas ideal bidimensional, calcular la constante del gas en ergios mol^{-1} grado^{-1}, y comparar el resultado con el valor aceptado.

16. Se dan los datos siguientes para la adsorción del CO sobre negro de humo vegetal a 0°C. La presión P se da en mm de Hg, mientras que x es el volumen del gas en cc, medidos en las condiciones estándar, adsorbidos por 2.964 g de negro de humo:

P	x	P	x
73	7.5	540	38.1
180	16.5	882	52.3
309	25.1		

Encontrar gráficamente las constantes k y n de la ecuación de Freundlich.

Respuesta: $k = 0.088$ cc/g; $n = 1.26$.

17. Encontrar gráficamente las constantes a y b en la ecuación de Langmuir que satisfagan los datos del problema 16.

18. De los resultados del problema anterior, calcular el volumen del CO en las condiciones estándar que es adsorbido por 1 g de carbón vegetal a 0°C cuando la presión parcial del CO es de 400 mm. *Respuesta:* 10.5 cc.

19. En un experimento de laboratorio se hizo que 50 cc de una solución originalmente 0.2 molar en CH_3COOH llegara a un equilibrio con 5 g de una muestra

de carbón activo. En el equilibrio, 25 cc de ácido acético requirieron 30 cc de NaOH 0.1 *N* para la neutralización. Calcular el peso del CH_3COOH adsorbido por cada gramo de carbón y la concentración de equilibrio del ácido.

Respuesta: $c = 0.120$ molar.

20. En la adsorción de la acetona por el carbón activo, desde una solución acuosa a 18°C, se obtuvieron los datos siguientes:

y (milimoles/g)	C (milimoles/litro)
0.208	2.34
0.618	14.65
1.075	41.03
1.50	88.62
2.08	177.69
2.88	268.97

Hallar las constantes k y n de la ecuación de Freundlich.

21. En la adsorción de una sustancia A, desde una solución acuosa por el carbón activo a 25°C, las constantes de Freundlich son $n = 3.0$ y $k = 0.5$ cuando y se da en gramos por gramo y C en gramos por litro. ¿Cuál será el peso de A adsorbido por dos gramos de carbón activo desde 1 litro de una solución que contiene originalmente 2 g de la sustancia ? *Respuesta:* 1 g.

22. En la adsorción del N_2, a 90.1°K sobre cierto sólido, se encontró que los siguientes volúmenes de gas, reducidos a las condiciones estándar, eran adsorbidos por gramo de sólido a las presiones relativas indicadas

P/P^0	v (en cc)
0.05	51.3
0.10	58.8
0.15	64.0
0.20	68.9
0.25	74.2

Demostrar, a partir de estos datos, que siguen una isoterma del tipo II, y evaluar las constantes v_m y c en la ecuación (22). *Respuesta:* $v_m = 57.3$ cc/g; $c = 109$.

23. De los resultados del problema anterior, hallar el área del sólido en metros cuadrados por gramo, y el valor de $E_1 - E_L$ en calorías por mol.

24. Usando los datos dados en el problema 22, encuentre el área del sólido en metros cuadrados por gramo, por el método de Harkins-Jura.

25. Langmuir medía los volúmenes, reducidos a 1 atm de presión, de diversos gases adsorbidos a 20°C, por vidrios de cubrimiento que tenían un área superficial total de 1,966.0 cm^2, y obtuvo los resultados siguientes:

	Volumen (mm^3)	Diámetro molecular (Å)
H_2O	354	2.20
CO_2	64.0	4.18
N_2	49.0	3.75

Si suponemos que cada molécula ocupa un área igual al cuadrado de su diámetro, calcúlese en cada caso el espesor molecular de la capa superficial.

26. Calcular la presión del N_2O en contacto con la superficie del oro, a 900°C, después de dos y media horas, cuando la presión inicial es de 350 mm. ¿Después de qué tiempo la descomposición será de un 95%? Usar los datos de la tabla 20–4.
Respuesta: 51 mm; 233 min.

27. Integrar la ecuación (40) para obtener k en términos de P, t, n y la presión inicial P_i.

28. Usando el resultado obtenido en el problema 27, deducir la expresión para el período de vida media en función de n, k y P_i.

29. Stock y Bondestein dieron los siguientes datos para la descomposición del SbH_3 sobre el Sb a 25°C:

Tiempo (min)	0	5	10	15	20	25
$P_{estibina}$ (atm)	1.000	0.731	0.509	0.327	0.189	0.093

Demostrar que la descomposición puede representarse satisfactoriamente por la expresión de la velocidad $-dP/dt = kP^n$, donde $n = 0.60$, y determinar la constante de la velocidad.

30. Usando los datos del problema 29, determinar gráficamente el período de vida media de la reacción y comparar el resultado con el obtenido en la ecuación derivada en el problema 28.

31. Kunsman [*J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2100 (1928)] reportó los siguientes datos para la descomposición del NH_3 sobre el W a 1,100°K:

Presión inicial de NH_3 (mm)	265	130	58	16
Período de vida media (min)	7.6	3.7	1.7	1.0

Demostrar que la reacción es aproximadamente de orden cero, y calcular la constante de velocidad específica media.

32. A partir de los datos dados en la tabla 20–5, estimar el porcentaje de NH_3 descompuesto después de 1 hora, y el tiempo requerido para la descomposición del 75% de la muestra original. *Respuesta:* 100%; 1,154 seg.

33. De acuerdo con Hinshelwood, la descomposición del N_2O sobre el Pt sigue la siguiente ecuación de la velocidad

$$\frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{k(a-x)}{1+bx}$$

donde a es la presión inicial del N_2O en mm, x es decrecimiento de presión de este compuesto en el tiempo t; mientras que k y b son constantes. La integración de la ecuación de la velocidad nos da:

$$k = \frac{1+ab}{t}\ln\frac{a}{a-x} - \frac{bx}{t}$$

A partir de los siguientes datos obtenidos a 741°C, con $a = 95$ mm:

t (seg)	315	750	1,400	2,250	3,450
x (mm)	10	20	30	40	50

determinar las constantes k y b por el procedimiento gráfico.
Respuesta: $k = 3.36 \times 10^{-4}$; $b = 0.0254$.

34. Usando las constantes obtenidas en el problema 33, calcular el período de vida media para la descomposición del N_2O sobre el Pt a 741°C cuando la presión inicial del gas es 200 mm.

35. Derivar la expresión de la velocidad en la cinética de una reacción heterogénea en la cual hay dos reactivos que se adsorben moderadamente y los productos no retardan la reacción.

36. El ácido fórmico se descompone en CO_2 y H_2 sobre la superficie del oro, siguiendo una ley de primer orden. Hinshelwood y Topley [*J. Chem. Soc.*, **123,** 1014 (1923)] observaron una constante de velocidad de 5.5×10^{-4} a 140.0°C y 9.2×10^{-3} a 185.0°C. Calcular la energía aparente de activación.

Respuesta: 23,450 cal mol^{-1}.

37. La descomposición de la fosfamina sobre la sílice fundida sigue una ley de primer orden. A 828°K el período de vida media es de 580 seg, mientras que a 956°K es de 22 seg. Determinar: (a) la energía aparente de activación de la reacción, y (b) el período de vida media de la reacción a 800°K.

21

COLOIDES

El tamaño de las partículas de soluto en soluciones ordinarias, es generalmente 1 a 10 Å ó 0.1 a 1 mμ.[1] Hay muchos sistemas, sin embargo, cuyas partículas son considerablemente mayores y alcanzan desde el límite superior de las soluciones ordinarias hasta varios micrones. Tales sistemas, formados por medios con partículas disueltas o dispersas que miden desde aproximadamente 1 mμ hasta varios micrones, se llaman *coloides.* Las dispersiones de partículas mayores son consideradas simples mezclas. Los coloides ocupan, por consiguiente, una posición intermedia entre las soluciones de sustancias de peso molecular relativamente bajo y las mezclas simples. La línea divisoria entre las soluciones y los coloides o entre éstos y las mezclas no es definida, puesto que muchas de las características de tales sistemas se comparten mutuamente sin discontinuidad. Consecuentemente, la clasificación es frecuentemente difícil y la nomenclatura empleada queda sujeta a una selección arbitraria.

Los coloides se clasifican en tres clases generales que dependen del tamaño de las partículas, y son: (a) dispersiones coloidales; (b) soluciones de macromoléculas, y (c) coloides de asociación. Las dispersiones consisten en suspensiones en un medio de sustancias insolubles en forma de partículas conteniendo muchas moléculas individuales. Como ejemplos están las dispersiones coloidales de oro, As_2S_3 o de aceite en agua. Las soluciones macromoleculares, por otra parte, son soluciones verdaderas de moléculas tan

[1] 1 μ (micrón) = 10^{-6} metros = 10^{-4} cm = 10,000 Å
1 mμ (milimicrón) = 10^{-3} micrones = 10^{-7} cm = 10 Å.

grandes que quedan dentro del intervalo coloidal. Ejemplos de éstas son las soluciones acuosas de proteínas y de alcohol polivinílico, o las soluciones de hule y de otros materiales muy polimerizados, en solvente orgánicos. Finalmente, los coloides de asociación consisten en soluciones de sustancias solubles y de relativamente bajo peso molecular, las cuales, para una concentración particular según el caso, se asocian formando agregados de tamaño coloidal. Las soluciones jabonosas son un ejemplo sobresaliente en esta categoría.

En la discusión que sigue se considerarán esas tres clases de coloides y sus propiedades.

DISPERSIONES COLOIDALES

Pueden prepararse dispersiones de toda clase de sustancias en varios medios, tanto si tales sustancias son cristalinas o no cristalinas, electrólitos o no electrólitos. Las partículas en dispersión quedan generalmente fuera del alcance del microscopio ordinario y no son retenidas por filtros comunes. A diferencia de las soluciones verdaderas, que son homogéneas, las dispersiones coloidales se consideran heterogéneas siendo el medio una fase y la otra es la sustancia dispersa. El medio en el que ocurre la dispersión se llama *medio dispersor;* la sustancia es la *fase dispersa,* y la solución coloidal completa se conoce como *sistema disperso.* Estos términos son análogos a los de solvente, soluto y solución en las soluciones ordinarias. Además, las dispersiones son inestables termodinámicamente y tienden a coagular y precipitan en reposo a menos que se tomen precauciones adecuadas. Una vez que una fase dispersa precipita, no se redispersa espontáneamente, es decir, su precipitación es un proceso irreversible. Puesto que tanto la fase

TABLA 21–1. Tipos de dispersiones coloidales

Fase dispersa	Medio dispersor	Nombre	Ejemplos
Sólido	Gas	Aerosol	Humos
Sólido	Líquido	Sol o suspensoide	AgCl, Au, As_2S_3 ó S en H_2O.
Sólido	Sólido	—	Vidrios coloreados con diversos metales dispersados (vidrio rubí)
Líquido	Gas	Aerosol	Nieblas, nubes
Líquido	Líquido	Emulsión o emulsoide	Dispersiones de H_2O en aceite o aceites en H_2O
Líquido	Sólido	Geles	Gelatinas, minerales con inclusiones líquidas (ópalo)
Gas	Gas	—	Desconocido
Gas	Líquido	Espuma	Crema batida
Gas	Sólido	—	Piedra pómez

como el medio disperso pueden ser sólidos, líquidos o gases, las dispersiones pueden clasificarse, como las soluciones, según su estado obteniéndose los nueve tipos de sistemas dispersos dados en la tabla 21–1. Realmente éstos se reducen a ocho, puesto que no se ha observado ninguna dispersión coloidal de un gas en otro. Se incluyen los nombres generalmente asignados a algunos tipos, así como ejemplos de cada categoría.

De los ocho tipos observados, los de mayor importancia e interés son los soles o suspensoides, emulsiones, geles, aerosoles y espumas. Sin embargo, como una discusión de todos ellos sería demasiado extensa, sólo se considerarán aquí los soles, las emulsiones y los geles.

LOS SOLES Y SU PREPARACION

Las dispersiones de sólidos en líquidos pueden subdividirse, ampliamente hablando, en soles *liófobos* y *liófilos.* Los primeros son aquellas dispersiones en las que hay muy poca atracción entre la fase dispersa y el medio, como ocurre en las dispersiones de varios metales y sales en agua. Los soles liófilos, por otro lado, son dispersiones en las cuales la fase dispersa exhibe una afinidad definida hacia el medio y, como resultado, hay una gran solvatación de las partículas coloidales. Ejemplos de soles liófilos son las dispersiones de tipo liófobo a las que se ha añadido, por ejemplo, gelatina, almidón o caseína. Estas sustancias son absorbidas por la fase dispersa, y le imparten un carácter liófilo. Para las dispersiones en agua se emplean generalmente los términos *hidrófobo* e *hidrófilo.*

Como en las dispersiones el estado de subdivisión de la materia es intermedio entre las soluciones verdaderas y las mezclas de partículas gruesas, pueden prepararse, bien sea por *condensación* de las partículas en solución, o por *dispersión* de las partículas gruesas en agregados más pequeños. Dentro de cada uno de estos métodos generales de preparación hay un número de medios específicos de producir la formación de coloides. Algunos de esos son químicos e incluyen reacciones como doble intercambio, oxidación y reducción. Otros son físicos, como el cambio de solvente, uso de arco eléctrico o de molino coloidal para desintegración de los agregados sólidos. McBain [2] da una discusión detallada de la preparación de soles. Al preparar suspensiones, frecuentemente resultan soles que contienen, además de las partículas coloidales, cantidades apreciables de electrólito. Para obtener el coloide puro, hay que remover este electrólito. Para tal purificación de un sol, hay tres métodos disponibles, a saber, (a) diálisis, (b) electrodiálisis y (c) ultrafiltración. En la *diálisis* el sol se purifica permitiendo al electrólito difundirse a través de una membrana porosa tal como el pergamino, celofán o colodión que es permeable a las moléculas de soluto de bajo peso,

[2] J. W. McBain, *Colloid Science,* D. C. Heath & Co., Boston, 1950, capítulo 5.

pero no a partículas coloidales. El procedimiento usual para dializar un sol, es meterlo en un saco hecho del material escogido como membrana dializante y sumergir el saco en agua destilada. En contacto prolongado con el agua, los iones en solución pasan a través de la membrana al agua; pero las partículas coloidales, no aptas para atravesar la membrana, permanecen del otro lado produciendo un sol puro. A veces, se mantiene una corriente continua de agua para asegurar el gradiente máximo de concentración para la difusión.

La diálisis es un proceso muy lento que requiere días o semanas para su realización. Generalmente no se lleva hasta el punto de eliminar todo el electrólito porque los soles muy dializados, al perder demasiado electrólito, se vuelven inestables y tienden a precipitar fácilmente.

En *electrodiálisis*, el proceso dializante es acelerado aplicando una diferencia de potencial a través de la membrana. Bajo la influencia de este campo aplicado, los iones migran más rápidamente y se extraen del sol, con más facilidad.

La *ultrafiltración* es un proceso similar a la filtración de un precipitado ordinario, excepto porque entonces se usa una membrana que permite el paso de los electrólitos y medios, pero no de los coloides. Para tal objeto, pueden emplearse los diafragmas mencionados antes, o el papel filtro ordinario impregnado con colodión. Otros medios filtrantes son la porcelana porosa y el vidrio fino sinterizado. Puesto que generalmente la ultrafiltración procede muy lentamente, se acelera el proceso con ayuda de la presión o la succión. Por este medio es posible separar partículas coloidales de medios que contienen electrólitos.

PROPIEDADES DE LOS SUSPENSOIDES

Sus propiedades se estudian mejor al conocer sus características: (a) físicas, (b) coligativas, (c) ópticas, (d) cinéticas y (e) eléctricas.

Las *propiedades físicas* de los soles dependen de si son liófobos o liófilos. En los primeros, cuando están diluidos, su densidad, tensión superficial y viscosidad no son muy diferentes de las del medio. Esto es evidente, puesto que los soles, mostrando poca interacción entre la materia suspendida y el medio, afectan poco las propiedades de éste. Por otro lado, los soles liófilos presentan un alto grado de solvatación del suspensoide y, en consecuencia, se modifican las propiedades físicas del medio. Esto sucede claramente con la viscosidad, que es mucho mayor en el sol que en el medio; en cambio, la tensión superficial del sol es frecuentemente más baja que la del medio puro.

Los soles exhiben *propiedades coligativas,* pero los efectos observados son *mucho menores* que para las soluciones ordinarias. En efecto, con excep-

ción de la presión osmótica, los efectos son prácticamente despreciables. La razón para ello estriba en el tamaño de partícula de los dos tipos de dispersiones. Cuando, por ejemplo, 0.01 moles de soluto se disuelven en 1000 g de solvente para formar una solución verdadera, el número de partículas resultantes es 0.01 N, siendo N el número de Avogadro. Sin embargo, si se dispersa cierta cantidad de sustancia coloidalmente, en la misma cantidad de medio, para formar agregados que contengan 1000 moléculas por partícula, el número de partículas presentes será sólo 1/1000 de las presentes en la solución verdadera y, por lo tanto, el efecto coligativo se reducirá en la misma proporción. En la disminución del punto de congelación, en la elevación del punto de ebullición y en el abatimiento de la presión de vapor, tal disminución del número de partículas no produce ninguna diferencia observable prácticamente entre las propiedades del sol y las del medio puro. Pero, siendo la presión osmótica de mayor magnitud que las otras propiedades, se manifiesta aunque considerablemente reducida, respecto a la de una solución verdadera de igual concentración.

PROPIEDADES OPTICAS DE LOS SOLES

Una característica sobresaliente de las dispersiones coloidales, es su pronunciada dispersión de la luz. Cuando ésta viaja en el vacío, toda su intensidad se transmite en la dirección de su trayectoria. Sin embargo, cuando la luz viaja a través de un medio en el que están presentes partículas discretas, éstas interfieren y hacen que parte de su energía sea dispersada en todas direcciones. Tal dispersión, llamada el *efecto Tyndall,* no indica un cambio en la longitud de onda de la luz y es causada por todo tipo de sistemas sean gases, líquidos, soluciones o coloides. Como resultado de este efecto, la luz se observa no sólo en la dirección de su trayectoria original, sino en diversos ángulos respecto a ésta.

La cantidad de luz que dispersan los gases y líquidos puros es muy pequeña. En soluciones o dispersiones líquidas muy diluidas, la cantidad de dispersión depende del tamaño de las partículas de soluto o coloide presentes y de la relación de índices de refracción $m = n/n_0$, donde n es el índice de refracción de las partículas disueltas o suspendidas y n_0 es el del medio. La dispersión crece al aumentar el tamaño de las partículas presentes y el valor de m. Puesto que en las soluciones ordinarias las partículas de soluto son pequeñas, resultan dispersores relativamente débiles. Sin embargo, las dispersiones coloidales, como tienen sus partículas grandes, son buenas dispersoras de la luz y presentan el efecto Tyndall, el cual puede ser observado y medido.

La teoría general de la dispersión de la luz por partículas esféricas, isotrópicas y sin interacción mutua, de cualquier tamaño uniforme, fue

desarrollada por Gustav Mie [3] en 1908. Aunque los resultados matemáticos son muy complejos, pueden resumirse, sin embargo, como sigue. Supongamos luz no polarizada incidente de una longitud de onda λ_0 en el vacío, y de una intensidad inicial I_0; al pasar a través de una dispersión coloidal, la intensidad de la luz dispersada en un ángulo θ respecto a la dirección del haz incidente es I'_θ. La teoría de Mie predice que la relación $I_\theta = I'_\theta/I_0$ es una función de θ, de m y del parámetro $\alpha = \pi D/\lambda_m$, donde D es el diámetro de las partículas dispersoras y λ_m es la longitud de onda de la luz en el medio. Las dos longitudes de onda, λ_m y λ_0, están relacionadas por la ecuación

$$\lambda_m = \frac{\lambda_0}{n_0} \tag{1}$$

La misma conclusión se aplica al componente vertical de I_θ, $I_{\theta v}$. Puesto que tanto I_θ como $I_{\theta v}$ dependen de D, ambas pueden emplearse para determinar el tamaño de partícula de las dispersiones coloidales mediante la dispersión de la luz. Por otra parte, la luz dispersada total también depende de m y α y también puede usarse para calcular D.

De los varios métodos para determinar D, se discutirán sólo dos de ellos: (a) el de mínima intensidad, y (b) el de transmisión.[4]

METODO DE MINIMA INTENSIDAD

Las dispersiones con partículas mayores de 1,800 Å de diámetro, aproximadamente, presentan mínimos o mínimos y máximos en la intensidad de la componente vertical de la luz dispersada, esto es, en gráficas de $I_{\theta v}$ contra θ.

Recientemente Maron y Elder [5] mostraron, sobre la base de la teoría de Mie y experimentalmente, que las posiciones angulares del *primer mínimo* θ_1, están relacionadas con D, con λ_m y con valores de m entre 1.00 y 1.55 por la ecuación

$$\frac{D}{\lambda_m} \operatorname{sen} \frac{\theta_1}{2} = 1.062 - 0.347\, m \tag{2}$$

Consecuentemente, cuando se conocen m y λ_m y se mide θ_1 en una dispersión, se puede calcular D mediante la ecuación (2).

[3] G. Mie, *Ann. Physik,* 25, 377 (1908).
[4] Para una discusión y referencias véase Maron y Elder, *J. Colloid Sci.,* 18, 107, 199 (1963). Maron, Pierce y Elder, *J. Colloid Sci.,* 18, 391, 733 (1963). Maron, Pierce y Ulevitch, *J. Colloid Sci.,* 18, 470 (1963).
[5] Maron y Elder, *J. Colloid Sci.,* 18, 107 (1963).

La tabla 21–2 muéstra los diámetros de partícula obtenidos en esta forma, de varias dispersiones de butadieno-estireno ($m = 1.17$) y poliestireno ($m = 1.20$) en agua.

Ecuaciones similares a la (2) son obedecidas también por máximos y mínimos mayores[6] y, por lo tanto, pueden usarse asimismo para determinar a D.

TABLA 21–2. Diámetros de partícula de los reticulados obtenidos por el método de intensidad mínima

Núm. de látex	m	λ_m (Å)	θ_1	D (Å)
580–G	1.20	3017	94.5°	2630
		3253	108	2600
10713	1.17	3253	66	3920
		4094	85	3980
497	1.17	3253	43	5820
		4094	54	5810
197	1.17	3253	38	6550
		4094	48	6600
597	1.17	4094	31	10060
		4336	33	10010

METODO DE TRANSMISION

Este método está basado en la aplicación de la teoría de Mie a la intensidad total de la luz dispersada. Cuando un rayo luminoso de longitud de onda λ_0 e intensidad I_0 pasa a través de una dispersión contenida en una celda de longitud l, la intensidad de la luz transmitida se reduce por dispersión a un valor I. La relación I entre I_0 es

$$\tau = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I} \tag{3}$$

donde τ es la *turbidez* de la dispersión. Por otra parte, si C es la *concentración* de partículas dispersoras en g/cc, y ρ su densidad, la teoría de Mie predice que

$$\left(\frac{2\,\rho\lambda_m}{3\,\pi}\right)\left(\frac{\tau}{C}\right)_0 = \frac{K^*}{\alpha} \tag{4}$$

donde K^* es el *coeficiente de dispersión* de las partículas. El subíndice cero en τ/C indica que esta relación debe graficarse en función de C y extrapolarse hasta $C = 0$ para eliminar cualquier interacción entre las partículas.

[6] Maron, Pierce y Elder, *J. Colloid Sci.*, **18**, 391 (1963).

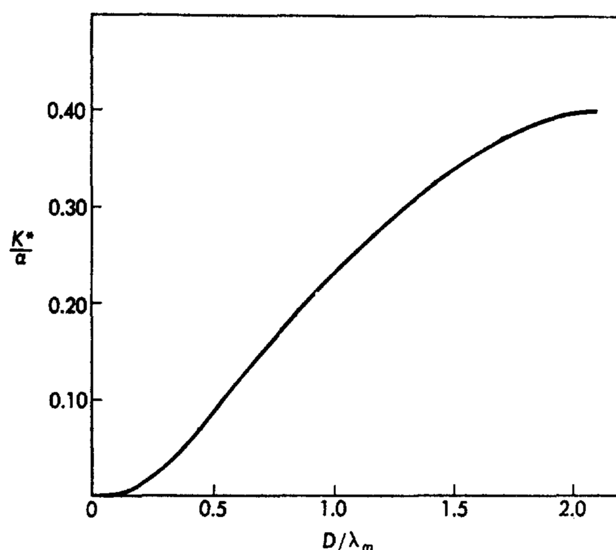


Figura 21–1. Gráfica de Mie de K^*/α contra D/λ_m para $m = 1.20$.

Todas las cantidades en el primer miembro de la ecuación (4) son medibles experimentalmente y, por lo tanto, puede calcularse K^*/α. Además K^*/α es una función de m y de α y puede calcularse por la teoría de Mie. Para un valor constante de m, K^*/α está dado como una función de D/λ_m por una curva como la de la figura 21–1. Consecuentemente, si K^*/α se encuentra experimentalmente, se puede usar la misma curva con el valor adecuado de m para encontrar D/λ_m y, por lo tanto, D.

La tabla 21–3 da algunos resultados obtenidos de esta forma para los diámetros de partículas de varias estructuras sintéticas.

TABLA 21–3. Diámetros de partícula de las redes sintéticas obtenidas por el método de transmisión *

	Diámetro de partícula (Å)		
λ_0 (Å)	Látex 243 $m = 1.15$	Látex G-5 $m = 1.17$	Látex 580-G $m = 1.20$
7000	905	3660	2570
7500	920	3680	2640
8000	921	3660	2630
8500	919	3670	2640
9000	919	3710	2620
9500	931	3670	2620
10000	905	3770	2590
Promedio	917 ± 7	3690 ± 30	2620 ± 20

* Maron, Pierce y Ulevitch, *J. Colloid Sci.*, **18**, 470 (1963).

OTROS METODOS DE DETERMINACION DE TAMAÑO DE PARTICULA

Otro medio de determinar el tamaño y la forma de partículas dispersas, es por *microscopía electrónica.* En este instrumento se usa un haz de electrones en vez de luz ordinaria para observar y fotografiar las partículas coloidales. En la figura 21–2 se muestra una fotomicrografía electrónica de partículas del hule sintético,[7] cuyo diámetro promedio es de 2,300 Å.

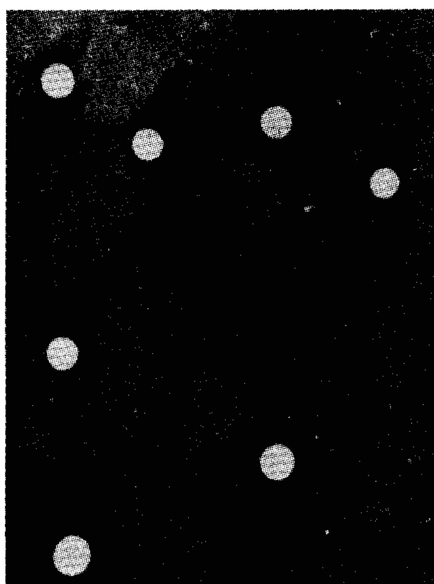


Figura 21–2. Fotomicrografía de partículas de hule sintético.

Mediante una amplificación adecuada de tales fotomicrografías, se han obtenido aumentos hasta de 100,000 diámetros.

En algunos sistemas, tales como estructuras de hule sintético, el tamaño de partícula también puede determinarse por métodos de adsorción.[8] Estos consisten en la titulación del coloide con una solución de jabón, hasta que la superficie de las partículas queda cubierta con una capa jabonosa monomolecular. El diámetro promedio de las partículas, se calcula entonces, a partir de la cantidad de jabón requerido por peso unitario de fase dispersa, conociendo el área ocupada por una molécula de jabón.

[7] Maron, Moore y Powell, *J. Appl. Phys.*, 23, 900 (1952).
[8] Maron, Elder y Ulevitch, *J. Colloid Sci.*, 9, 89 (1954); Maron, Elder y Moore, *J. Colloid Sci.*, 9, 104 (1954).

PROPIEDADES CINETICAS DE LOS SOLES

Las propiedades de los soles que pueden ser adecuadamente discutidas bajo este título son: la difusión, el movimiento browniano y la sedimentación.

Graham observó que las partículas coloidales se difunden mucho más lentamente que los solutos en las soluciones verdaderas. Einstein y otros demostraron que es posible hallar una expresión para la difusión de las partículas coloidales en un medio, si se supone aplicable la ecuacción de van't Hoff para presión osmótica, y que las partículas coloidales son esféricas y grandes en comparación con las moléculas del medio.

Con tales suposiciones, la ecuación del coeficiente de difusión D_f, es decir, el número de moles de coloide que se difunden a través de un área unitaria por unidad de tiempo bajo un gradiente de concentración de un mol por cm, es

$$D_f = \frac{RT}{N}\left(\frac{1}{6\,\pi\eta r}\right) \tag{5}$$

donde R es la constante general de los gases en (erg) $(\text{mol})^{-1}(^\circ\text{K})^{-1}$, T la temperatura absoluta, N el número de Avogadro, η la viscosidad del medio en poises y r el radio de las partículas coloidales en centímetros. Esta ecuación se ha empleado para estimar, a partir de medidas de difusión, ya sea r, cuando N es supuesto; ya sea N cuando se conoce r, encontrándose adecuada para varios tipos de dispersiones.

Las partículas coloidales exhiben un movimiento continuo y al azar; esta actividad cinética de las partículas en suspensión en un líquido, se llama *movimiento browniano*, y es debido al bombardeo de las partículas dispersas por las moléculas del medio. Como resultado de ello, las partículas adquieren en el equilibrio una energía cinética igual a la del medio a la temperatura dada. Puesto que las partículas en dispersión son considerablemente más pesadas que las moléculas del medio, la energía cinética que adquieren se manifiesta como movimiento browniano, el cual es mucho más lento que el de las moléculas del medio y puede, por consiguiente, observarse al microscopio.

La validez de esta explicación del movimiento browniano se basa en consideraciones matemáticas debidas a Einstein, quien teniendo en cuenta las suposiciones mencionadas en relación con la difusión, demostró que el coeficiente de difusión de un coloide debe ser relacionado con el *desplazamiento promedio*, Δ, producido por el movimiento browniano en el tiempo t a lo largo del eje x. Tal relación entre D_f y Δ es

$$D_f = \frac{\Delta^2}{2\,t} \tag{6}$$

Eliminado D_f de las ecuaciones (5) y (6) se obtiene que Δ^2 vale

$$\Delta^2 = \frac{RT}{N}\left(\frac{t}{3\,\pi\eta r}\right) \tag{7}$$

Esta ecuación fue usada por Perrin en sus clásicas experiencias con suspensiones, para la determinación del número de Avogadro.

SEDIMENTACION DE SUSPENSOIDES

Aunque las dispersiones coloidales pueden ser estables durante períodos largos, a veces años, tienden a asentarse lentamente por acción de la gravedad, por un reposo prolongado. La velocidad de asentamiento se observa fácilmente, pues la separación entre el medio claro y el sol está, en general, bien definida.

De la observación de tales velocidades, es posible llegar a calcular las dimensiones y masas de las partículas suspendidas.

Considérese un tubo como el mostrado en la figura 21–3 conteniendo una fase dispersa de densidad ρ suspendida en un medio de densidad ρ_m y de viscosidad η.

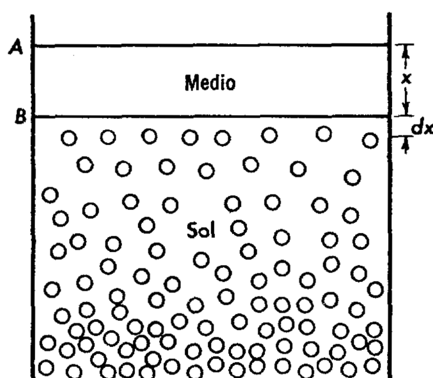


Figura 21–3. Sedimentación por gravedad.

Si ρ es mayor que ρ_m, la partícula se asentará; de lo contrario, la partícula se desplazará hacia arriba. Cualquier partícula de radio r, tendiendo a asentarse bajo la acción de la gravedad, encontrará una oposición por parte de la fuerza de fricción del medio. Ahora bien, en el capítulo 1, ecuación (96), se demostró que cuando se establece un equilibrio entre ambas fuerzas, toda partícula esférica caerá con una velocidad constante v, dada por la ecuación de Stokes,

$$v = \frac{2\,r^2 g(\rho - \rho_m)}{9\,\eta} \tag{8}$$

donde g es la aceleración de la gravedad. Puesto que v, a una distancia x

bajo la superficie A, vale obviamente dx/dt, o sea la velocidad a la cual desciende el nivel B, la ecuación (8) puede escribirse

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2\,r^2 g(\rho - \rho_m)}{9\,\eta} \tag{9}$$

Integrando esta ecuación entre los límites x_1, t_1 y x_2, t_2 se obtiene

$$(x_2 - x_1) = \frac{2\,r^2 g(\rho - \rho_m)(t_2 - t_1)}{9\,\eta} \tag{10}$$

Conociendo ρ, ρ_m y η, y midiendo las distancias x_1 y x_2 a dos tiempos diferentes t_1 y t_2, es posible calcular a partir de la ecuación (10) el radio de las partículas que se asientan. Una vez conocido éste, la masa de una partícula se calcula mediante la relación $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$ y el peso molecular de la fase dispersa según $M = Nm$.

A menos que las partículas suspendidas sean grandes, la sedimentación por gravedad es un proceso sumamente lento. Sin embargo, es posible acelerarlo mediante las *ultracentrífugas*. Estas son, en esencia, centrífugas de gran velocidad en las cuales la fuerza centrífuga reemplaza la acción de la fuerza de gravedad. Por centrifugación de las dispersiones coloidales colocadas en celdas de rotores especialmente diseñados, se han alcanzado aceleraciones hasta de un millón de veces la de gravedad. En tales condiciones, hasta los soles dispersos finamente divididos se sedimentan en un tiempo relativamente corto. A fin de observar la velocidad de asentamiento, se han desarrollado métodos ópticos que permiten fotografiar el nivel del sol en varias etapas, sin detener la ultracentrífuga.

Como la aceleración de un campo centrífugo a una distancia x del eje de rotación es $\omega^2 x$, donde ω es la velocidad angular de rotación, en radianes/segundo, por sustitución de g en la ecuación (9) se obtiene la velocidad de asentamiento

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2\,r^2 \omega^2 x(\rho - \rho_m)}{9\,\eta} \tag{11}$$

Separando las variables, e integrando entre los mismos límites que antes, se obtiene

$$\ln\frac{x_2}{x_1} = \frac{2\,r^2 \omega^2(\rho - \rho_m)}{9\,\eta}(t_2 - t_1) \tag{12}$$

Mediante la ecuación (12) puede calcularse r a partir de los valores de x y t en dos etapas de la sedimentación y conociendo la velocidad de rotación de la ultracentrífuga ω. Este procedimiento para obtener r, y por lo tanto el peso molecular del suspensoide, se conoce como el método de la *velocidad de sedimentación*.

Otro procedimiento de obtener estos valores, es el método de *equilibrio de sedimentación*. Si se centrifuga un suspensoide durante un tiempo sufi-

ciente, llega el momento en que el sol no se asienta más. Entonces se logra un equilibrio entre la velocidad de sedimentación y aquélla a la cual las partículas suspendidas tienden a difundirse hacia las regiones más diluidas de la celda, contra la fuerza centrífuga. Igualando ambas velocidades, es posible obtener la distribución de la concentración respecto a la distancia en varias partes de la celda de sedimentación. Esta distribución está dada por

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{M\omega^2(\rho - \rho_m)(x_2^2 - x_1^2)}{2\,RT\rho} \tag{13}$$

donde C_1 y C_2 son las concentraciones del coloide en los niveles x_1 y x_2, y M es el peso molecular del coloide. Determinando las concentraciones C_1 y C_2 en los niveles x_1 y x_2 en el equilibrio de la sedimentación, se puede calcular M fácilmente de la ecuación (13).

La ecuación (12) es aplicable a las dispersiones diluidas de partículas esféricas uniformes, mientras que la ecuación (13) se aplica a las de cualquier forma siempre y cuando sean todas del mismo tamaño. Cuando las partículas no son esféricas, se requiere un análisis más completo de los datos de sedimentación. Asimismo, cuando los sistemas son heterogéneos en tamaño de partícula, es posible determinar su distribución por estudios de sedimentación.

La mayoría de los estudios de sedimentación se han hecho en proteínas y otras sustancias de interés biológico, en soluciones acuosas. Algunos de los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 21-4.

TABLA 21-4. Pesos moleculares de proteínas determinados por ultracentrifugación

Proteína	M (g mol^{-1})	Proteína	M (g mol^{-1})
Tripsina	15,000	Ureasa	480,000
Albúmina de huevo	44,000	Tiroglobulina (cerdo)	630,000
Insulina	46,000	Hemocianina (octopus)	3,300,000
Sero albúmina (caballo)	70,000	Hemocianina (hélix)	8,900,000
Antitoxina diftérica	92,000	Virus mosaico tabaco	31,400,000
Catalasa	250,000	Virus de la rabia	47,000,000

PROPIEDADES ELECTRICAS DE LOS SOLES

Las dispersiones coloidales presentan propiedades eléctricas íntimamente asociadas con su capacidad de absorber iones de las soluciones o moléculas del medio, o de ambas a la vez. El estudio de los coloides ha establecido que los soles liófobos, adsorben principalmente iones del electrólito de las soluciones en las cuales están preparados. Por otro lado, las partículas en

soles liófilos atraen hacia ellas, primeramente, una capa del medio en la cual pueden o no adsorberse los iones, según las condiciones de la solución. Aunque la naturaleza de las partículas del dispersoide es la que determina si un coloide es liófobo o liófilo, el carácter de la fase adsorbida sobre la partícula final es el que eventualmente controla la estabilidad del sol y establece la forma en que la partícula se comporta en un campo eléctrico.

Todo sólido en contacto con un líquido, tiende a desarrollar una diferencia de potencial a través de la interfase entre los dos. Por ejemplo, cuando se pone agua en contacto con una superficie de vidrio, ésta adsorbe iones oxhidrilo y queda cargada negativamente respecto al agua. Para balancear esta carga, los iones hidrógeno son atraídos a la superficie para formar una capa doble de cargas negativas sobre el vidrio y positivas en el agua adyacente a éste, como se ve en la figura 21–4(a). Tal arreglo de

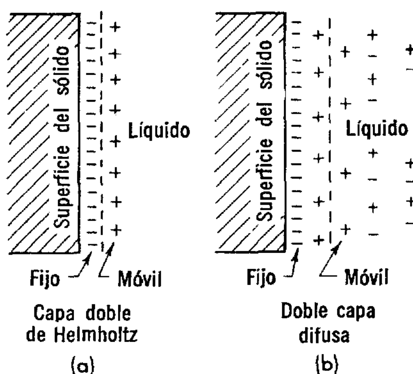


Figura 21–4. Capas dobles de Helmholtz y difusa.

cargas, llamada *capa doble de Helmholtz*, implica una diferencia de potencial entre el sólido y el líquido.

En el concepto original de la capa doble se consideraba que las cargas sobre la superficie estaban fijas y que las cargas neutralizantes en el líquido, junto con éste, eran móviles. Sin embargo, consideraciones más recientes indican que la capa es más difusa en carácter y se extiende en el líquido en la forma ilustrada en la figura 21–4(b). Aquí las cargas que aparecen inmediatamente adyacentes a la superficie lo están sobre ella, con algunas de las cargas neutralizantes en una capa de líquido estacionario adherido a la superficie. Las cargas remanentes quedan distribuidas en el electrólito adyacente, en forma de una atmósfera difusa y móvil, análoga a la postulada por Debye y Hückel para los electrólitos. Según este concepto, la diferencia de potencial entre la superficie y el líquido tiene lugar en dos partes: (a) entre la superficie y la capa estacionaria y (b) entre esta capa y el cuerpo de la solución. Este último, conocido como *potencial electrocinético*

o *zeta,* es responsable de varias propiedades eléctricas no estáticas de las interfases sólido-líquido, y de los efectos eléctricos observados en los coloides.

Como las dispersiones de los sólidos en líquidos producen interfases sólido-líquido, debe establecerse una capa doble difusa en la superficie de la partícula y, por lo tanto, un potencial zeta. Además, la adsorción selectiva de los iones debe producir una carga eléctrica sobre las partículas, es decir, que tanto éstas como el medio quedan cargados eléctricamente, aunque con signo contrario y, por tanto, deben reaccionar ante un campo eléctrico que se aplique y migrar en direcciones opuestas y es lo que realmente sucede. Cuando las condiciones experimentales permiten la migración del dispersoide, pero no la del medio, se tiene el fenómeno de *electroforesis.* Por el contrario, cuando se impide la migración del dispersoide, mas no la del medio, se obtiene la *electrósmosis.*

ELECTROFORESIS

La migración de partículas coloidales cargadas eléctricamente, bajo un potencial eléctrico aplicado, se llama *electroforesis.* Este efecto puede observarse fácilmente en el aparato mostrado en la figura 21–5 llamado

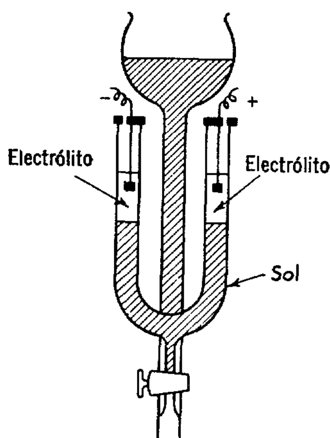


Figura 21–5. Tubo de Burton para electroforesis.

tubo de Burton. Este aparato consta de un tubo en U provisto de una llave de drenaje y de un embudo para llenar, también con su llave (no mostrada), unida a la parte posterior del tubo. Se coloca una solución de un electrólito adecuado de menor densidad que el sol, dentro del tubo, y luego se introduce el sol por el embudo para desplazar el electrólito hacia arriba y producir interfases en ambas ramas. Entonces se insertan los electrodos y se conectan a una batería de alto voltaje. Cuando las partículas coloidales están cargadas negativamente, se observa que el nivel del sol desciende gradual-

mente del lado del electrodo negativo y sube simultáneamente por el lado contrario, o sea que las partículas negativas se mueven hacia el electrodo positivo. Si por el contrario, aquéllas están cargadas positivamente, tiene lugar un proceso inverso. Si se deja que la electroforesis continúe hasta alcanzar el electrodo apropiado, el sol se descarga y precipita.

Observando si las partículas coloidales migran en un campo eléctrico y en qué sentido, es fácil determinar cuándo están cargadas y con qué signo: En esta forma se ha establecido que los coloides liófobos son específicos en la adsorción de iones negativos o positivos. Así por ejemplo el azufre, los sulfuros metálicos y los soles de metales nobles se cargan negativamente, y en cambio los de los óxidos metálicos, como el óxido de aluminio y el de hierro, se cargan positivamente. Esta misma especificidad de carga se observa también en algunos soles liófilos. Pero dentro de este tipo, al que pertenecen algunas proteínas, el signo de la carga depende del pH de la solución. Por encima de cierto valor, característico para cada sol, las partículas están cargadas negativamente mientras que por debajo de ese valor de pH, se cargan positivamente. En el llamado *punto isoeléctrico,* las partículas no están cargadas y no migran en un campo eléctrico. En general, el punto isoeléctrico no es un valor definido del pH, sino un intervalo del mismo; por ejemplo, de 4.1 a 4.7 para la caseína de la leche humana y 4.3–5.3 en algunas hemoglobinas.

La electroforesis puede utilizarse también en las mediciones cuantitativas de la velocidad de migración de las partículas del coloide. Si se determina el tiempo necesario para que un sol emigre una cierta distancia, bajo una diferencia de potencial aplicada en una longitud dada de trayectoria, se calcula la *mobilidad electroforética,* o sea la velocidad en centímetros por segundo bajo una diferencia de potencial de 1 voltio por centímetro.

Tales cálculos demuestran que las velocidades de migración de las partículas coloidales, no son muy diferentes de las de los iones bajo condiciones similares, es decir, son del orden de 10 a 60×10^{-5} cm^2 seg^{-1} $voltio^{-1}$.

Como las diferentes especies coloidales en una mezcla migran a velocidades diferentes, se usa la electroforesis para separarlas, sobre todo en el fraccionamiento y análisis de proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos y otras sustancias complejas de interés biológico.

ELECTROSMOSIS

Cuando se impide por algún procedimiento adecuado la electroforesis de un dispersoide, puede hacerse mover al medio bajo la influencia de un potencial aplicado. Este fenómeno que se conoce como *electrósmosis* es una consecuencia directa de la existencia de un potencial zeta entre las partículas coloidales y el medio. La figura 21–6 muestra un aparato simple para la observación de la electrósmosis. El coloide se coloca en el compartimiento *A*,

separado de los *B* y *C* por membranas dializadoras *D* y *D'*. Se llenan *B* y *C* con agua, hasta las marcas indicadas en los tubos laterales. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos colocados cerca de las membranas, se observa que el nivel del líquido baja en un tubo y sube en el otro, debido al paso del agua a través de las membranas *D* y *D'*. La dirección del flujo del agua depende de la carga del coloide. En los

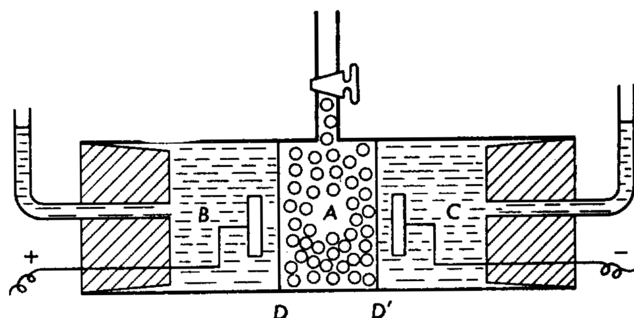


Figura 21–6. Electrósmosis.

soles positivos el medio es negativo y el flujo tiene lugar de *C* a *B*. En coloides negativos ocurre a la inversa, y entonces sube el nivel del líquido en *C*.

ESTABILIDAD DE LOS SUSPENSOIDES

Una pregunta de considerable importancia e interés es: ¿por qué las dispersiones coloidales son estables? La respuesta puede encontrarse en el caso de los coloides liófobos, en su carga eléctrica y en su gran solvatación. Para efectuar la precipitación de una dispersión, las partículas se agrupan por colisión en agregados bastante grandes antes de asentarse. En los soles liófobos tal aglomeración se ve impedida por las cargas eléctricas de las partículas, que son del mismo signo y al aproximarse se repelen. El resultado es que, mientras tales cargas existen, cada partícula estará protegida de las demás por un campo eléctrico y será difícil una aproximación suficiente para su agrupamiento. En los coloides liófilos actúa el mismo tipo de repulsión electrostática, junto con el factor de solvatación. La partícula coloidal queda envuelta en una capa de solvente, que actúa como una barrera al contacto con agregados de la fase dispersa. En los coloides liófobos la remoción de la carga superficial debería ser suficiente para producir la coagulación. En los coloides liófilos, por otro lado, la remoción de la carga puede disminuir la estabilidad pero no conduce necesariamente a la precipitación. Este hecho se ilustra por las proteínas en su punto isoeléctrico, donde las partículas no están cargadas. Aunque en tal punto las dispersiones proteínicas son menos estables, no siempre se precipitan pues

quedan protegidas por una capa de agua. Sin embargo, tan pronto como esta capa se remueve por algún medio, hay una coagulación y la proteína se precipita.

La mayor estabilidad de los coloides liófilos se usa frecuentemente para aumentar la estabilidad de los liófobos a los que se añaden. Tales sustancias son adsorbidas por las partículas liófobas, impartiéndoles su carácter liófilo y entonces el sol adquiere mayor resistencia a la precipitación. Los coloides liófilos usados para aumentar la estabilidad de los liófobos, se llaman *coloides protectores*.

PRECIPITACION DE SOLES

Para provocar la precipitación de una fase dispersa, deben crearse condiciones opuestas a las que producen estabilidad. En los soles liófobos esto significa que debe removerse la carga de las partículas y en soles liófilos que tanto la carga como la capa adherida de solvente deben eliminarse.

La neutralización de las cargas eléctricas sobre las partículas liófobas, puede realizarse aplicando un campo eléctrico como el usado en electroforesis. Al hacer contacto con un electrodo de signo opuesto, la partícula cargada se descarga y precipita. Un método más común de producir la precipitación es por la adición de electrólitos, los cuales aunque son esenciales en bajas concentraciones para mantener la estabilidad, en altas producen la floculación de la fase dispersa. La cantidad de electrólito requerido para precipitar un sol dado depende de las naturalezas de éste y del electrólito añadido. Para un sol determinado, el poder precipitante de los electrólitos es función primeramente de la valencia de los iones de signo opuesto al del coloide. La tabla 21–5, da algunos resultados de la precipitación de soles positivos y negativos, con varios electrólitos. La concentración se refiere a la cantidad mínima de electrólito requerido, para producir la precipitación en 2 horas. De la tabla es evidente que, aunque hay alguna especificidad, la acción precipitante de algunos electrólitos depende esencialmente de la valencia de los aniones en los soles positivos, y de la valencia de los cationes, en soles negativos. Además, el poder precipitante de un electrólito aumenta muy rápidamente con el aumento de la valencia del anión o catión, siendo las relaciones aproximadas 1:40:90 para el hidróxido férrico, y 1:70:500 para el sulfuro arsenioso.

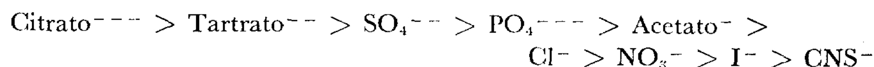
Frecuentemente puede coagularse un sol, añadiéndole un coloide de carga opuesta a la suya. En este proceso ambos soles pueden precipitarse parcial o totalmente. Un ejemplo lo constituye la precipitación del sol negativo, sulfuro arsenioso por el hidrosol positivo, hidróxido férrico. La floculación se logra también por ebullición o por congelación. Con la primera, se reduce la cantidad de electrólito adsorbido por el sol y, si esta reducción es

TABLA 21–5. Precipitación de hidrosoles por electrólitos

Sol de hidróxido férrico (positivo)		Sol de sulfuro arsenioso (negativo)	
Electrólito	Concentración (milimoles/litro)	Electrólito	Concentración (milimoles/litro)
NaCl	9.3	NaCl	51
KCl	9.0	KCl	50
KI	16.2	HNO_3	50
$BaCl_2$	9.6	HCl	31
K_2SO_4	0.20	$MgCl_2$	0.72
$MgSO_4$	0.22	$CaCl_2$	0.65
$K_2C_2O_4$	0.24	$BaCl_2$	0.69
$K_2Cr_2O_7$	0.19	$ZnCl_2$	0.69
$K_3Fe(CN)_6$	0.096	$AlCl_3$	0.093

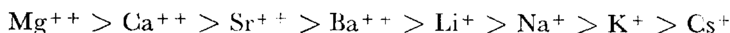
suficiente para producir coagulación, el sol se destruye. La congelación produce una remoción del medio, y si se prolonga suficiente puede no quedar medio adecuado para mantener suspendido el dispersoide.

La floculación en los soles liófilos se efectúa de dos formas. La primera consiste en la adición, a un coloide hidrófilo, de solventes tales como el alcohol o la acetona, que tienen mucha afinidad por el agua produciendo la deshidratación de la fase dispersa y dando partículas cuya estabilidad se debe sólo a su carga. Una pequeña cantidad de electrólito añadido al sol, en tal condición, produce fácilmente la coagulación. La segunda consiste en el uso de concentraciones suficientemente altas de ciertos iones. Este "*efecto salino*" de los coloides liófilos por concentraciones altas de electrólito se debe, aparentemente, a la tendencia de los iones a solvatarse causando la remoción del agua adsorbida de las partículas dispersas. El poder salino de varios iones está dado en la *serie liótropa* o de *Hofmeister,* en la que los iones están ordenados por eficiencia decreciente en la precipitación. Para los aniones esta serie nos da



$$\text{Citrato}^{---} > \text{Tartrato}^{--} > SO_4^{--} > PO_4^{---} > \text{Acetato}^{-} > Cl^{-} > NO_3^{-} > I^{-} > CNS^{-}$$

y para los cationes



$$Mg^{++} > Ca^{++} > Sr^{++} > Ba^{++} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > Cs^{+}$$

Sin embargo, este orden no siempre es válido. La posición relativa de varios aniones y cationes, cambia a veces, según la naturaleza del coloide que se va a precipitar.

EMULSIONES

Se llama *emulsión* a una dispersión coloidal de un líquido en otro inmiscible con él, y puede prepararse agitando una mezcla de los dos líquidos o, preferentemente, pasando la muestra por un molino coloidal llamado homogeneizador. Tales emulsiones no suelen ser estables y tienden a asentarse en reposo, para impedirlo, durante su preparación, se añaden pequeñas cantidades de sustancias llamadas *agentes emulsificantes* o *emulsionantes,* que sirven para estabilizarlas. Estas son generalmente jabones de varias clases, sulfatos y ácidos sulfónicos de cadena larga o coloides liófilos.

Si se emplea el término *aceite* para designar a todo líquido inmiscible con el agua, capaz de formar una emulsión con ella, las emulsiones pueden clasificarse en dos tipos que son: (a) emulsiones de aceite en agua, en las que la fase dispersa es el aceite y, (b) las de agua en aceite en las que aquélla es la fase dispersa. El tipo de emulsión que resulta en la agitación de dos líquidos, depende de las proporciones relativas de ambos en la mezcla. En general, el que está en exceso actúa como "fase exterior" o medio y el otro como "fase interior' o dispersoide. La proporción exacta de éste, requerida para la formación de un tipo de emulsión es difícil de definir. En efecto, Stamm y Kraemer[9] demostraron que las emulsiones de ácido oleico en agua, pueden prepararse siempre y cuando la proporción de ácido no exceda el 40%. Si excede, resulta una emulsión de agua en el ácido. El tipo de emulsión obtenida, depende también de la naturaleza del agente emulsionante usado. Los jabones de metales alcalinos solubles en agua, y los sulfatos metálicos básicos, generalmente, favorecen la formación de emulsiones de aceite en agua. Por otro lado, los jabones insolubles en agua tales como los de cinc, aluminio, hierro y metales alcalinotérreos, favorecen la formación de emulsiones de agua en aceite. Frecuentemente el primer tipo de emulsión puede ser convertido al segundo por adición de iones metálicos pesados. Bajo tales condiciones, un emulsionante soluble en agua se convierte en otro insoluble, produciéndose una inversión de la fase.

El tipo a que corresponde una emulsión particular se deduce de varias formas. Si el agua constituye la fase exterior, toda la añadida a la emulsión será fácilmente miscible, mas no así el aceite. Análogamente, si la fase externa es de aceite, la miscibilidad ocurrirá con el aceite que se agregue, pero no con el agua. Observando en un microscopio el comportamiento de la emulsión, ante tales adiciones, es posible identificar fácilmente su naturaleza. Otra forma de distinguir las emulsiones, se basa en el hecho de que una pequeña cantidad de electrólito añadido a una, la hará conductora si la fase exterior era agua, pero tendrá poco efecto sobre la conductancia si el medio dispersor era aceite.

[9] Stamm y Kraemer, *J. Phys. Chem.*, **30**, 992 (1926).

El tamaño de partícula de la fase distribuida es generalmente mayor en las emulsiones que en los soles, alcanzando desde 0.1 hasta más de 1 μ de diámetro. Por otro lado, las propiedades de las emulsiones no son muy diferentes de las de los soles liófobos. Presentan el efecto Tyndall y puede observarse el movimiento browniano si las partículas no son demasiado grandes. Además, los glóbulos están en general, cargados negativamente, migran por acción de un campo eléctrico y son sensibles a los electrólitos añadidos, en particular a los que contienen iones positivos multivalentes.

Las emulsiones pueden desdoblarse en sus líquidos constituyentes por calentamiento, congelación, agitación, centrifugación, por adición apreciable de electrólito como agente salino de la fase dispersa, y por destrucción química del agente emulsificante. La centrifugación se usa generalmente para separar la crema de la leche y el agua del aceite. Debido a la carga negativa de los glóbulos, los electrólitos que contienen iones positivos divalentes y trivalentes son particularmente efectivos como agentes salinos de la sustancia emulsificada. Los métodos empleados para la destrucción del agente emulsificante, dependen de su naturaleza. Podemos citar como ejemplos a la precipitación de un aceite en emulsión acuosa, estabilizada con jabón de sodio o potasio, por medio de un ácido fuerte. El ácido hidroliza el jabón liberando el ácido graso y, como éste no es un buen agente emulsionante, la emulsión se separa. Se logra el mismo resultado, por adición cuidadosa de iones positivos, que tienden a producir una inversión de la fase. Si se evita el exceso, ocurre la segregación de las dos fases, antes de que sea posible la inversión de la emulsión de aceite en agua a otra de agua en aceite.

GELES

La coagulación de un sol liófobo o liófilo produce un precipitado que puede ser o no gelatinoso. Sin embargo, si las condiciones son adecuadas, es posible obtener la fase dispersa como una más o menos rígida conteniendo en ella todo el líquido. El producto bajo esta forma se llama gel y el proceso por el cual se produce se denomina *gelificación.*

Según su naturaleza, los geles se preparan generalmente por uno de los tres métodos siguientes: (a) enfriamiento, (b) doble descomposición o metátesis, (c) cambio de solventes. Los geles de agar-agar, de gelatina y otras sustancias se preparan enfriando una dispersión no muy diluida de ellas, en agua caliente. Al enfriarse el sol, las partículas dispersas muy hidratadas pierden su estabilidad, se aglomeran en masas más grandes y, ocasionalmente, se acoplan para formar una estructura semirrígida del gel que atrapa todo medio libre. El segundo método se ve ilustrado en la formación de geles de ácido silícico por adición de un ácido a una solución acuosa de silicato de sodio. El ácido silícico así liberado, es altamente gelatinoso

debido a la hidratación y pasa a gel sólido más o menos rápidamente. Finalmente, algunos geles se forman cambiando súbitamente el solvente en el cual está disuelta una sustancia, por otro en el cual es insoluble. Un ejemplo de este caso, lo ofrece el gel de acetato de calcio. Si a una solución acuosa de esta sal se añade alcohol, la sal aparece súbitamente como una dispersión coloidal que se transforma después en un gel conteniendo todo el líquido.

Los geles pueden ser de dos clases, *elásticos* como el agar-agar y la gelatina, y *no-elásticos* como el gel de sílice. Un gel elástico completamente deshidratado, es regenerable por adición de agua; sin embargo, una vez que uno no-elástico pierde toda la humedad, la adición de agua no produce nueva gelificación. Esta diferencia en el comportamiento ante la hidratación, parece deberse a una diferencia en la estructura de los geles secos. En los elásticos las fibrillas componentes del gel son flexibles y, por hidratación, pueden expandirse otra vez para formar uno nuevo. En cambio, en los geles inelásticos, la estructura es mucho más rígida y, aunque son capaces de absorber algo de agua, no se expanden lo suficiente para abarcar todo el líquido. En otros casos, asimismo, el calentamiento produce cambios químicos que modifican la naturaleza de la sustancia. Un ejemplo de este caso lo ofrece el endurecimiento de los huevos por ebullición, causado por la desnaturalización irreversible de ciertas proteínas.

Los geles elásticos parcialmente deshidratados, pueden absorber agua al sumergirse en el solvente. La cantidad de agua absorbida es grande a veces, produciendo una expansión apreciable o hinchazón. Muchos geles, tanto elásticos como inelásticos, experimentan una contracción de volumen en reposo por exudación del solvente. Este proceso es llamado *sinéresis*. Asimismo algunos geles, particularmente los de los óxidos hidratados y gelatina, se licúan fácilmente por agitación dando un sol que, por reposo, se reinvierte a gel. La transformación sol-gel es reversible y se conoce generalmente como *tixotropía*. Tal reversibilidad se observa también en geles preparables por enfriamiento, excepto que la licuefacción se produce por calentamiento y la gelificación al descender la temperatura que es bastante definida y reproducible en este tipo de transformación.

SOLUCIONES DE MACROMOLECULAS

Mediante reacciones de polimerización es posible unir, por enlaces de valencia, un número grande de moléculas de peso molecular relativamente bajo en una molécula única, gigante. Tales *macromoléculas* alcanzan cientos o miles de moléculas combinadas en una forma más o menos repetida. Así, las moléculas de butadieno ($M = 54$) pueden unirse para dar polibutadieno, de un peso molecular tan alto como 5 ó 6 millones. Las moléculas de este tipo de alto polímero son generalmente lineales, con pequeña sec-

ción transversal y gran longitud. Además, las moléculas son muy flexibles, y adquieren diversas formas: desde esferas, cuando están completamente dobladas, hasta barras, cuando están extendidas. Sin embargo, la configuración más probable es la de una espiral.

Los materiales muy polimerizados como el hule sintético, el poliestireno, el polietileno, la lucita, el nylon, etc., se preparan por síntesis, pero muchos existen en la naturaleza, como las proteínas, los polisacáridos, las gomas y resinas de varias clases y el hule natural. Algunos polímeros son cristalinos pero la mayoría son amorfos. Asimismo, algunos son solubles en solventes apropiados mientras que otros son prácticamente insolubles. Aparentemente, la longitud de la cadena no es impedimento para la solubilidad, sino su cruzamiento para formar un sistema tridimensional, es el origen de los polímeros insolubles o *geles*.

Los polímeros se disuelven para formar soluciones verdaderas de igual forma que los solutos de menor peso molecular. Tales soluciones se forman espontáneamente y son termodinámicamente estables. Además, un polímero precipitado de una solución se redisuelve, mientras que con las dispersiones no ocurre así. Sin embargo, debido al gran tamaño de las moléculas de soluto, las soluciones se comportan como coloides, razón por la cual se estudian dentro de este tema.

PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES MACROMOLECULARES

Las soluciones de altos polímeros se comportan en muchos aspectos como soles liófilos. Sus propiedades físicas, generalmente, son bastante diferentes de las de los solventes y puede haber una considerable interacción entre las moléculas del polímero y las del medio. Una propiedad destacable, de los mismos, es su viscosidad relativamente alta, sobre todo en soluciones muy concentradas. Además, estas soluciones en especial las diluidas, presentan flujo no-newtoniano, es decir, el coeficiente de viscosidad de una solución dada no es constante, sino que depende de las condiciones en que se encuentra. Así por ejemplo, una solución de un polímero en un buen solvente puede volverse no newtoniana, a una concentración del 1 ó 2 por ciento en peso, mientras que en las dispersiones liófobas, el comportamiento no-newtoniano no aparece a veces, sino hasta que se alcanza una concentración de 25 por ciento en volumen.

El comportamiento coligativo de las soluciones de altos polímeros es muy similar al descrito en las dispersiones. La única propiedad medida, generalmente, es la presión osmótica. Las soluciones de polímeros también dispersan la luz y se sedimentan en ultracentrífugas. Ambos fenómenos se emplean en la determinación del peso molecular de las macromoléculas,

y la sedimentación permite además, calcular la distribución de pesos moleculares.

Las moléculas de altos polímeros en solución no llevan carga eléctrica y, por lo tanto, no migran en un campo eléctrico a menos que antes formen iones, para lo cual deben contener grupos carboxilo, sulfónico, amino u otros de este tipo. En las proteínas, donde tanto el grupo carboxilo como el amino están presentes, la carga por encima del punto isoeléctrico se debe a la ionización del grupo —COOH y por debajo del punto isoeléctrico a la conversión del grupo amino en un ion amonio, al captar un ion hidrógeno de la solución. Por lo tanto, la carga es negativa por encima del punto isoeléctrico y positiva debajo de él. Las macromoléculas que forman iones en solución se llaman *electrólitos polímeros o coloidales.*

Las macromoléculas se precipitan desde la solución por evaporación del solvente, o por adición de otro en el que el polímero sea insoluble. En este último caso precipita primero la molécula mayor y luego otras más ligeras, en orden decreciente de peso molecular. En consecuencia, la adición controlada de un no-solvente a una solución de un polímero que contiene diferentes pesos moleculares, se usa para separar el polímero en fracciones, cada una de las cuales tiene cierta variación estrecha, de pesos moleculares.

DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR POR OSMOMETRIA

Los métodos empleados más frecuentemente para determinar los pesos moleculares de los polímeros en solución son: (a) la presión osmótica; (b) la dispersión de la luz; (c) viscosidad, y (d) sedimentación. Como el método de sedimentación es muy similar al descrito para las dispersiones, aquí sólo se describirán los tres primeros.

La termodinámica de las soluciones diluidas de altos polímeros predice que, a una temperatura dada, la dependencia de la presión osmótica, Π, con la concentración C está dada por

$$\frac{\Pi}{C} = \frac{RT}{M} + AC + BC^2 + \cdots \tag{14}$$

donde R es la constante gaseosa, M el peso molecular del soluto y A y B son constantes. Por tanto, si se grafica Π/C contra C y se extrapola hasta $C = 0$, el valor límite de la ordenada $(\Pi/C)_0$ es igual a

$$\left(\frac{\Pi}{C}\right)_0 = \frac{RT}{M} \tag{15}$$

y

$$M = \frac{RT}{(\Pi/C)_0} \tag{16}$$

Un tipo común de osmómetro consta de una cámara pequeña de vidrio o acero inoxidable con un tubo capilar en la parte superior y una membrana en la base abierta. Las membranas más usadas son: la nitrocelulosa desnitrada, o el papel celofán no impermeable al agua. La cámara se llena con la solución a estudiar, hasta que su nivel aparece en la parte baja del capilar y entonces el solvente se introduce en un tubo mayor conteniendo solvente puro. El nivel de éste se mantiene justo por encima de la membrana. Todo el conjunto se coloca luego en un termostato y se hace la lectura inicial del nivel de la solución; cuando se ha establecido el equilibrio osmótico se determina el nivel final de la solución. El ascenso de la solución es una medida de su presión osmótica.

La figura 21–7 muestra una gráfica de Π/C contra C del poliestireno en tolueno a 25°C. Π viene dado en centímetros de tolueno, y la concen-

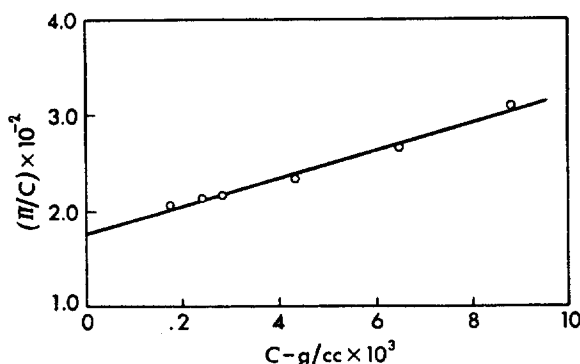


Figura 21–7. Presiones osmóticas de soluciones de poliestireno en tolueno a 25°C.

tración en gramos por centímetro cúbico. De la gráfica se deduce que $(\Pi/C)_0$ vale 1.77×10^2. Para aplicar la ecuación (16), la presión $(\Pi/C)_0$ debe convertirse a atmósferas desde los centímetros de tolueno; para ello se multiplica $(\Pi/C)_0$ por la densidad del tolueno (0.861 a 25°C) y se divide por el peso de 76 cm de mercurio a 0°C (76×13.60). Si Π se da en atmósferas y el volumen en centímetros cúbicos, $(\Pi/C)_0$ es entonces

$$\left(\frac{\Pi}{C}\right)_0 = \frac{1.77 \times 10^2(0.8610)}{76(13.60)}$$

y, por consiguiente,

$$M = \frac{(82.06)(298.2)(76)(13.60)}{1.77 \times 10^2(0.8610)}$$
$$= 166{,}000 \text{ g mol}^{-1}$$

Si el polímero contiene moléculas de diferente peso, que es el caso general, el valor de M obtenido es un promedio dado por

$$M_n = \frac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma n_i} \qquad \textbf{(17)}$$

En esta ecuación, n_i es el número de moléculas cuyo peso molecular es M_i y M_n es el *peso molecular promedio* del polímero.

DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR POR DISPERSION DE LA LUZ

La determinación de pesos moleculares de polímeros, por observación de la intensidad de la luz dispersada, depende de la relación siguiente, debida a Debye [10]

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{M'} + A'C + B'C^2 + \cdots \qquad \textbf{(18)}$$

en la que C es la concentración en gramos por centímetros cúbicos, A' y B' son constantes y τ la turbidez del *soluto*, según se definió en la ecuación (3). La cantidad H viene dada por la expresión

$$H = \frac{32\,\pi^3 n_0^2 (dn/dC)^2}{3\,N\lambda_0^4} \qquad \textbf{(19)}$$

donde n_0 = índice de refracción del solvente, N = número de Avogadro, dn/dC = variación del índice de refracción de la solución con la concentración y λ_0 = longitud de onda en centímetros de la luz empleada en el *vacío*. Finalmente, M' es un peso molecular aparente del soluto, relacionado con el verdadero por medio de la ecuación

$$M = M'\alpha\beta \qquad \textbf{(20)}$$

Las cantidades α y β son los términos de corrección necesarios por el tamaño y naturaleza de las moléculas de soluto. α es la corrección por disimetría y β la corrección por depolarización.

Para usar estas ecuaciones, es necesario determinar la turbidez en varias concentraciones diluidas de la solución n_0, dn/dC, y los factores α y β, todos ellos a la longitud de onda de la luz empleada. La turbidez se obtiene generalmente de la intensidad de la luz dispersada a 90°, de aquélla que proviene en la dirección del rayo incidente.[11] n_0 se mide con refractómetro

[10] P. Debye, *J. Applied Physics*, 15, 338 (1944); *J. Phys. and Colloid Chem.*, 51, 18 (1947).
[11] Véase, por ejemplo, Maron y Lou, *J. Polymer Sci.*, 14, 29 (1954).

y dn/dC con refractrómetros diferenciales especiales. La corrección α se calcula de las medidas de intensidad de la luz dispersada a 45° y 135° respecto al rayo primario[12] y β de la relación de los componentes horizontal y vertical de la luz dispersada por el soluto a 90° respecto al rayo incidente.

El procedimiento para obtener M, de estos datos, es el siguiente: primero se calculan las cantidades HC/τ, se grafican contra C, y se extrapolan a $C = 0$; según la ecuación (18) este valor extrapolado es $1/M'$ y, por lo tanto, se obtiene M'; éste, junto con los valores de α y β, en la ecuación (20), nos da el peso molecular correcto, M.

En la figura 21-8, se muestra una gráfica de HC/τ contra C para el poliestireno en metil-etil-cetona[13] a 25°C. Cuando $C = 0$, esta gráfica da

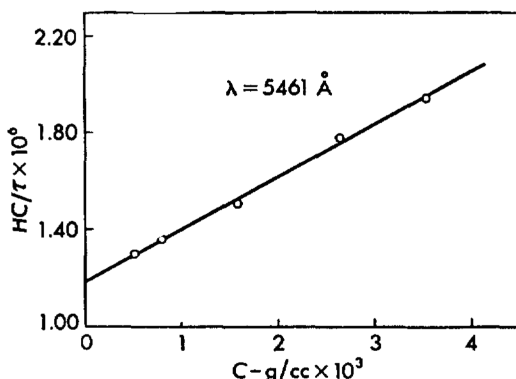


Figura 21-8. HC/τ contra C para el poliestireno en metil-etil-cetona a 25°C.

$1/M' = 1.19 \times 10^{-6}$ y, por consiguiente, $M' = 0.84 \times 10^6$. Para estas soluciones, $\alpha = 1.25$ y $\beta = 0.961$. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} M &= 0.840 \times 10^6 (1.25)(0.961) \\ &= 1.01 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

El promedio obtenido para M por dispersión de luz, es diferente del que resulta por presión osmótica y está definido por

$$M_w = \frac{\Sigma n_i M_i^2}{\Sigma n_i M_i} \tag{21}$$

donde M_w es el *peso molecular promedio determinado*. En polímeros con una distribución de pesos moleculares, $M_w > M_n$. Sólo cuando las especies moleculares son iguales, o cuando la distribución es muy estrecha, M_w y M_n son idénticos.

[12] Doty y Steiner. *J. Chem. Phys.*, **18**, 1211 (1950).
[13] Maron y Lou, *J. Polymer Sci.*, **14**, 29 (1954).

Las medidas de dispersión de luz son mucho más difíciles y complicadas, que las de presión osmótica. Sin embargo, el método de dispersión de luz es mucho más versátil. Así, mientras que el método de presión osmótica es aplicable a solutos con peso molecular entre 20,000 y 600,000 el de dispersión de luz se ha usado para determinar pesos moleculares de sustancias, que varían desde por ejemplo $M = 342$ para la sacarosa [14] hasta otros mayores de 5.000,000.

DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR POR MEDICION DE LA VISCOSIDAD

La osmometría, la dispersión de luz y la sedimentación, son métodos absolutos empleados para obtener el peso molecular de las macromoléculas. Sin embargo, el método de viscosidad es empírico y requiere cierta calibración, como se verá en seguida.

La viscosidad relativa de una solución η_r, es la relación $\eta_r = \eta/\eta_o$, donde η es la viscosidad de la solución y η_o la del solvente puro, ambas a la misma temperatura. Asimismo, la *viscosidad específica* η_{sp}, está dada por $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ y la *viscosidad intrínseca*, $[\eta]$ por

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) \tag{22}$$

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{C} \right) \tag{23}$$

donde C es la concentración del soluto, expresada generalmente en gramos por 100 cc de solución; ambas expresiones dan el mismo valor de $[\eta]$. Por otra parte, se ha demostrado que la viscosidad intrínseca está relacionada con el peso molecular por la expresión

$$[\eta] = KM^a \tag{24}$$

donde K y a son constantes para polímero, solvente y temperatura determinados. Por lo tanto, una vez que se conocen K y a para una combinación específica polímero-solvente, se puede calcular M del valor determinado de $[\eta]$.

Para obtener $[\eta]$, se miden las viscosidades de varias soluciones diluidas de polímeros en un solvente y también η_0 y los datos se grafican como η_{sp}/C o como $(\ln \eta_r)/C$ contra C. La extrapolación a $C = 0$ nos da la viscosidad intrínseca.[15] En la figura 21–9 se muestra dicha gráfica para el cloruro de polivinilo en ciclohexanona.[16] A su vez para obtener K y a,

[14] Maron y Lou, *J. Phys. Chem.*, 59, 232 (1955).

[15] Maron en *J. Appl. Polymer Sci.*, 5, 282 (1961), describe un método para determinar viscosidades intrínsecas con mediciones en un solo punto.

[16] Mead y Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 277 (1942). En la gráfica se han cambiado las unidades originales a gramos por 100 cc de solución.

se miden las viscosidades intrínsecas de una serie de muestras fraccionadas del polímero. En seguida, se obtienen los pesos moleculares de estas fracciones por dispersión de luz u osmometría. Finalmente, se grafica $\log[\eta]$ contra $\log M$ lo que nos da una línea recta de pendiente a e intersección $\log K$.

Cuando se sustituyen en la ecuación (24), las viscosidades intrínsecas de los polímeros con pesos moleculares heterogéneos, se obtiene un valor de M promedio dependiente del de a. La mayoría de éstos, están comprendidos

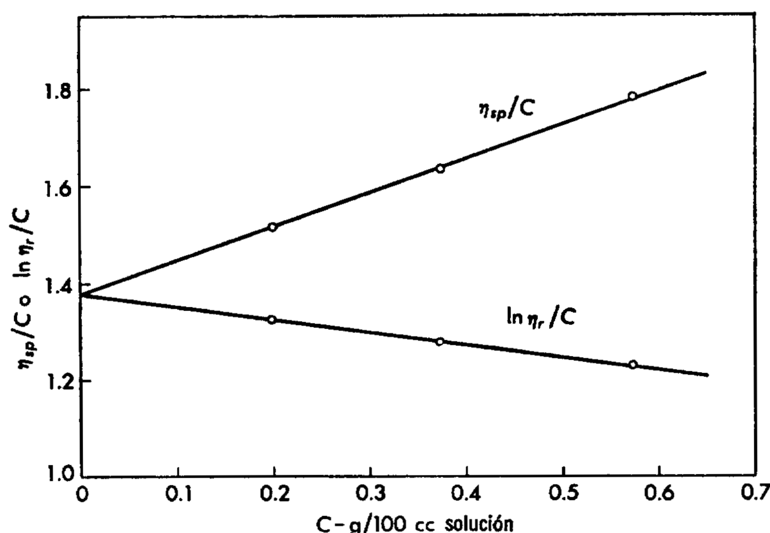


Figura 21–9. Gráficas de η_{sp}/C y $\ln \eta_r/C$ contra C para el cloruro de polivinilo en ciclohexanona a 25°C.

entre 0.5 y 1.0. Para $a = 1$, M es el peso molecular promedio pesado, M_w. Sin embargo, para $a < 1$, M queda entre M_n y M_w pero mucho más próximo a este último.

Por su gran conveniencia, el método de viscosidad se usa muy ampliamente en la caracterización de los polímeros.

PESOS MOLECULARES DE LOS ELECTROLITOS POLIMEROS

Los métodos antes descritos son aplicables a polímeros no electrólitos, solamente, pues si aquéllos son electrólitos, se presentan resultados anómalos, a menos que se tomen las precauciones debidas. Entonces, se hace necesario trabajar en presencia de cantidades apreciables de electrólito neutro añadido y de un pH controlado, para suprimir a veces, el efecto de la carga o reducir la cantidad de ionización.

COLOIDES DE ASOCIACION

Cuando se agrega poco a poco oleato de potasio al agua a 50°C, se disuelve para formar los iones oleico y potásico y la tensión superficial de la solución disminuye continuamente a partir de la del agua pura. Sin embargo, cuando se ha alcanzado una concentración de 0.0035 molar, en oleato, aparece una discontinuidad en la curva de tensión superficial contra concentración, manteniéndose después constante la tensión superficial alrededor de 30 dinas cm^{-1}. Discontinuidades análogas para esta concentración, se observan en la presión osmótica, conductancia, turbidez y volumen específico de la solución. Se ha llegado a establecer que la razón de las discontinuidades es una asociación de los iones oleato en conglomerados denominados *micelas*. La concentración inicial a la que aparecen se designa como *concentración crítica de micelación* (ccm). Debajo de ésta, el oleato existe en solución como entidades individuales, pero por encima del ccm se asocian en micelas de tamaño suficiente para clasificarse como coloides. El cambio de iones a micelas es reversible, y las micelas se destruyen al diluir la solución.

El oleato de potasio tipifica la conducta de toda una clase de sustancias, conocida como *coloides de asociación,* en la cual se incluye a los jabones, sulfatos alquílicos superiores, sulfonatos, sales amínicas, algunos tintes, ésteres de glicerina de cadena larga y óxidos de polietileno. Algunas de estas sustancias dan aniones que producen micelas, como los jabones, sulfatos y sulfonatos. Otros, como las sales amínicas dan cationes al micelar. Finalmente, las sustancias como los óxidos de polietileno no son iónicos, y en ellos la molécula entera efectúa una micelación. Estos diversos tipos se conocen como coloides de asociación aniónica, catiónica y no iónica.

La micelación de un coloide de asociación tiene lugar a una concentración definida para cada temperatura, que al incrementar ésta hace que se eleve el ccm y si se aumenta lo suficiente se llega a evitar la micelación, en algunos casos. Por otra parte, la presencia de electrólitos tiene cierta tendencia a hacer descender el ccm.

Los pesos moleculares de algunos coloides de asociación en el ccm, se han determinado por dispersión luminosa. Los valores encontrados oscilan de 10,000 a 30,000 g mol^{-1}. Comparados con las partículas dispersas y solutos polímeros, las micelas representan agregados bastante pequeños.

Los coloides de asociación resultan de una gran utilidad práctica, a causa de las propiedades que presentan. Muchos coloides aniónicos, catiónicos y no iónicos son unos agentes excelentes de emulsión, detergentes y estabilizadores de las dispersiones. Otros, son también excelentes solubilizadores de muchos tipos de compuestos orgánicos en el agua. Finalmente,

se ha encontrado que la micelación de sustancias es de gran interés en las emulsiones de polímeros, donde las micelas son esenciales para una iniciación rápida del proceso.

REFERENCIAS

1. Alexander y Johnson, *Colloid Science,* Oxford University Press, Nueva York, 1949.
2. F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1962.
3. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry,* Cornell University Press, Ithaca, Nueva York, 1953.
4. Jirgensons y Straumanis, *Colloid Chemistry,* The Macmillan Company, Nueva York, 1962.
5. H. R. Kruyt, *Colloid Science,* Elsevier Publishing Company, Nueva York, 1952.
6. Mark y Tobolsky, *Physical Chemistry of High Polymeric Systems,* Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1950.
7. J. W. McBain, *Colloid Science,* D. C. Heath and Company, Boston, 1950.
8. K. A. Stacey, *Light Scattering in Physical Chemistry,* Academic Press Inc., Nueva York, 1956.
9. A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry,* Interscience Publishers, Inc. Nueva York, 1960, capítulos 5, 12, 15, 16, 17 y 24.

PROBLEMAS

1. El índice de refracción de agua a 25°C está dada por la ecuación

$$n_0^2 = 1.7521 + \frac{8.11 \times 10^5}{\lambda_0^2}$$

donde λ_0 es la longitud de la luz, en el vacío expresada en Å. Hallar la longitud de onda de la luz en el agua cuando λ_0 es (a) 4000 Å y (b) 10,000 Å.
Respuesta: (a) 2978 Å.

2. Una dispersión coloidal ($m = 1.17$) presenta un mínimo de la intensidad del componente vertical de la luz dispersada en un ángulo de 37°, cuando se utiliza una luz incidente de $\lambda_m = 4094$ Å. Hallar el diámetro de las partículas que se dispersan.

3. Para un fotómetro dispersor de luz, 160° es el ángulo máximo en el cual se observa un valor mínimo de $I_{\theta v}$. ¿Cuál es el diámetro de las partículas menores medibles con este instrumento por el método de la intensidad mínima para (a) $m = 1.20$ y (b) $m = 1.50$ cuando $\lambda_m = 4000$ Å? *Respuesta:* (a) 2620 Å.

4. Supongamos que en cierto fotómetro dispersor de luz, el ángulo mínimo en el cual se detecta el mínimo de intensidad es 10° ¿Cuál es el diámetro de las partículas mayores medibles con este instrumento por el método de la intensidad mínima. con una luz de $\lambda_m = 4000$ Å y (a) $m = 1.20$, ó (b) $m = 1.50$?

5. El diámetro promedio de las partículas esféricas de látex, mostradas en la figura 21–2, es de 2300 Å, y su densidad es 0.930 g/cc. ¿Cuál es el peso molecular de las partículas de látex?

6. Una solución que contiene una suspensión de material de 0.2 mg/litro, y tiene una densidad de 2.2 g/cc. se observa en el ultramicroscopio, en un campo de 0.04 mm. de diámetro y 0.03 mm. de profundidad, y se encuentran así en promedio 8.5 partículas. Si suponemos que estas son esféricas. ¿Cuál es su diámetro?

Respuesta: 9.2×10^{-6} cm.

7. Cierta sustancia, en una dispersión coloidal absorbe, a 50°C 2.45×10^{-4} mol de oleato de sodio por g. Las partículas de la dispersión tienen una densidad de 0.930 y son esféricas. Si el área de la molécula de oleato sódico es de 28.2 Å^2, hallar (a) el área superficial del sólido en Å^2 por gramo, y (b) el diámetro de las partículas en Å. *Respuesta:* Area $= 4.16 \times 10^{21}$ Å^2; $D = 1550$ Å.

8. ¿Cuántas partículas dispersas de la sustancia descrita en el problema 7, se hallarán presentes en 1 ml de una solución que contiene 10 g de la fase dispersa por litro de dispersión?

9. Utilizando los datos de la tabla 21–4, evaluar el punto de congelación y la presión osmótica a 27°C de una solución que contiene 1 g de albúmina de huevo por 100 g de agua.

10. Calcular el descenso del punto de congelación y la presión osmótica, a 20°C de una solución que contiene 1 g de poliestireno ($M = 200{,}000$ g mol^{-1}) en 100 cc de benceno. Suponer que la densidad de la solución es la misma que la del benceno, esto es 0.879 g/cc.

11. El diámetro medio de las partículas, de cierta solución acuosa coloidal, es de 42 Å. Si suponemos que la viscosidad de la solución es la misma que la del agua pura, calcular el coeficiente de difusión a 25°C.

Respuesta: $D_f = 1.16 \times 10^{-6}$ cm^2 seg^{-1}

12. ¿Cuál será el desplazamiento promedio en la dirección x, producido por el movimiento Browniano en 1 seg, en las partículas del problema 11?

13. Una parte de cierta suspensión, a 20°C, requiere 80 minutos para caer por la acción de la gravedad, a través de una columna de H_2O de 1 m de altura. Si la densidad de las partículas suspendidas es 2.00 g/cc. ¿Cuál es su radio? Suponer que la viscosidad es la del agua. *Respuesta:* 9.83×10^{-4} cm.

14. ¿Cuántas veces la aceleración de la gravedad es la de un cuerpo que gira a 10,000 rpm a una distancia de 5 cm del eje de rotación?

15. Al medir el tamaño de partícula en una suspensión acuosa a 25°C, por el método de la velocidad de sedimentación en un campo centrífugo, el límite de la suspensión se mueve desde una posición de 10 cm desde el eje de rotación a otra de 16 cm después de 30.0 minutos cuando la centrifugación es de 20,000 rpm. Si la densidad del material suspendido es de 1.25 g/cc. ¿Cuál es el radio de las partículas? *Respuesta:* 3.10×10^{-6} cm.

16. Se determinó el peso molecular de una sustancia por el equilibrio de sedimentación. Al establecerse se halló que el sol acuoso era 1.90 veces más concentrado a una distancia 10.0 cm del eje de rotación que a una situada a 6.0 cm. El rotor giró a 6000 rpm, la temperatura era de 25°C, y la densidad de la sustancia dispersa era de 1.20 g/cc. Hallar a partir de estos datos, el peso molecular de la sustancia.

17. En una experiencia de mobilidad electroforética se observa que un coloide se mueve hacia el electrodo negativo, a una distancia de 3.82 cm en 60 minutos, cuando el gradiente de potencial es de 2.10 voltios/cm. Calcular la mobilidad electroforética del coloide.

18. Si suponemos que la molécula de polibutadieno es lineal, y su área seccional transversal es 20 Å^2, calcular la longitud total extendida, en Å, de las moléculas en el polímero, cuando el peso molecular es de 100,000 g mol^{-1}. Tomar la densidad del polibutadieno igual a 0.920 g cc^{-1}. *Respuesta:* 9030 Å.

19. Utilizando los datos del problema 18, y suponiendo que las moléculas son esféricas, calcular su diámetro en Å. Considerar que el volumen ocupado por las esferas es 74% del total.

20. Para cierto polímero disuelto en CCl_4, se obtuvieron los datos de presión osmótica siguiente a 20°C:

C (g/cc)	0.00200	0.00400	0.00600	0.00800
Δh (cm del CCl_4)	0.40	1.00	1.80	2.80

La densidad del CCl_4 a 20°C es de 1.594 g/cc. Hallar el peso molecular del polímero. *Respuesta:* $M = 1.04 \times 10^5$ g mol^{-1}.

21. Para la longitud de onda de 5461 Å y una temperatura a 25°C, Maron y Lou obtuvieron los datos siguientes de dispersión luminosa, para soluciones de sacarosa en agua:

C (g/cc)	0.0352	0.0614	0.106	0.163
$(HC/\tau) \times 10^3$	2.84	2.91	3.08	3.32

Para soluciones de sacarosa $\alpha = 1.00$ y $\beta = 0.935$. Determinar el peso molecular de la sacarosa, y compararlo con el valor que cabe esperar, de 342 g mol^{-1}.

22. A 25°C y una longitud de onda de 4358 Å, el índice de refracción n, de las soluciones de sacarosa se puede representar por la ecuación

$$n = 1.3397 + 0.1453\,C - 0.00265\,C^2$$

donde C es la concentración en gramos por centímetros cúbicos. Hallar el valor de H en la ecuación (19) para la solución de sacarosa en $C = 0.100$ g/cc.
Respuesta: $H = 5.74 \times 10^{-6}$.

23. A 25°C y $\lambda_0 = 4358$ Å, se obtuvieron los datos de dispersión luminosa siguientes, para una muestra de poliestireno en tolueno:

$C \times 10^3$ (g/cc)	0.750	1.670	3.330	5.000
$(HC/\tau) \times 10^6$	2.94	3.51	4.87	6.27

En estas soluciones $\alpha = 1.248$ y $\beta = 0.970$. Hallar el peso molecular del poliestireno.

24. Un polímero contiene la siguiente distribución de pesos moleculares:

f_n	0.10	0.30	0.40	0.10	0.10
$M \times 10^{-5}$ (g mol^{-1})	1	2	3	4	6

donde f_n es la fracción del número total de moléculas. Hallar el número y peso molecular promedio del polímero.

25. Para un polímero en un solvente dado a 25°C, se midieron las viscosidades siguientes:

C (g/100 cc)	0.152	0.271	0.541
η_r	1.226	1.425	1.983

Hallar la viscosidad intrínseca del polímero. *Respuesta:* $[\eta] = 1.36$ decílitros g^{-1}.

26. Para el poliisobutano en ciclohexano a 30°C $[\eta] = 2.60 \times 10^{-4}\ M^{0.70}$. ¿Cuál es el peso molecular de un polímero cuya viscosidad intrínseca en ciclohexano a 30°C es 2.00 decílitros g^{-1}?

27. Fracciones de un polímero, cuando se disuelven en un solvente orgánico dado dieron las viscosidades intrínsecas a 25°C:

M (g mol^{-1})	34,000	61,000	130,000
$[\eta]$	1.02	1.60	2.75

Determinar a y K en la ecuación (24) para el sistema.

Respuesta: $a = 0.73$; $K = 5.1 \times 10^{-4}$.

INDICE

D

N

O

P

T

U

V

W

Y

Z

TABLA DE PESOS ATOMICOS

(Basada sobre carbono-12)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	(227)*	Litio	Li	3	6.939
Aluminio	Al	13	26.9815	Lutecio	Lu	71	174.97
Americio	Am	95	(243)*	Magnesio	Mg	12	24.312
Antimonio	Sb	51	121.75	Manganeso	Mn	25	54.9381
Argón	Ar	18	39.948	Mendelevio	Md	101	(256)*
Arsénico	As	33	74.9216	Mercurio	Hg	80	200.59
Astatinio	At	85	(210)*	Molibdeno	Mo	42	95.94
Azufre	S	16	32.064[a]	Niobio	Nb	41	92.906
Bario	Ba	56	137.34	Neodimio	Nd	60	144.24
Berilio	Be	4	9.0122	Neón	Ne	10	20.183
Berkelio	Bk	97	(247)*	Neptunio	Np	93	(237)*
Bismuto	Bi	83	208.980	Níquel	Ni	28	58.71
Boro	B	5	10.811[a]	Nitrógeno	N	7	14.0067
Bromo	Br	35	79.909[b]	Nobelio	No	102	(254)*
Cadmio	Cd	48	112.40	Oro	Au	79	196.967
Calcio	Ca	20	40.08	Osmio	Os	76	190.2
Californio	Cf	98	(251)*	Oxígeno	O	8	15.9994[a]
Carbono	C	6	12.01115[a]	Paladio	Pd	46	106.4
Cerio	Ce	58	140.12	Plata	Ag	47	107.870[b]
Cesio	Cs	55	132.905	Platino	Pt	78	195.09
Cinc	Zn	30	65.37	Plomo	Pb	82	207.19
Cloro	Cl	17	35.453[b]	Plutonio	Pu	94	(242)*
Cromo	Cr	24	51.996[b]	Polonio	Po	84	(210)*
Cobalto	Co	27	58.9332	Potasio	K	19	39.102
Cobre	Cu	29	63.54	Praseodimio	Pr	59	140.907
Curio	Cm	96	(247)*	Prometio	Pm	61	(147)*
Disprosio	Dy	66	162.50	Protactinio	Pa	91	(231)*
Einstenio	Es	99	(254)*	Radio	Ra	88	(226)*
Erbio	Er	68	167.26	Radón	Rn	86	(222)*
Escandio	Sc	21	44.956	Renio	Re	75	186.2
Estaño	Sn	50	118.69	Rodio	Rh	45	102.905
Estroncio	Sr	38	87.62	Rubidio	Rb	37	85.47
Europio	Eu	63	151.62	Rutenio	Ru	44	101.07
Fermio	Fm	100	(253)*	Samario	Sm	62	150.35
Flúor	F	9	18.9984	Selenio	Se	34	78.96
Fósforo	P	15	30.9738	Silicio	Si	14	28.086[a]
Francio	Fr	87	(223)*	Sodio	Na	11	22.9898
Gadolinio	Gd	64	157.25	Talio	Tl	81	204.37
Galio	Ga	31	69.72	Tántalo	Ta	73	180.948
Germanio	Ge	32	72.59	Tecnecio	Tc	43	98
Hafnio	Hf	72	178.49	Teluro	Te	52	127.60
Helio	He	2	4.0026	Terbio	Tb	65	158.924
Hierro	Fe	26	55.847[b]	Titanio	Ti	22	47.90
Hidrógeno	H	1	1.00797[a]	Torio	Th	90	232.038
Holmio	Ho	67	164.930	Tulio	Tm	69	168.934
Indio	In	49	114.82	Tungsteno	W	74	183.85
Iridio	Ir	77	192.2	Uranio	U	92	238.03
Iterbio	Yb	70	173.04	Vanadio	V	23	50.942
Itrio	Y	39	88.905	Xenón	Xe	54	131.30
Kripton	Kr	36	83.80	Yodo	I	53	126.9044
Lantano	La	57	138.91	Zirconio	Zr	40	91.22
Lawrencio	Lw	103	257				

[a] El peso atómico cambia debido a las variaciones naturales en la composición isotópica del elemento. Los intervalos observados son boro, ± 0.003; carbono, ± 0.00005; hidrógeno, ± 0.00001; oxígeno, ± 0.0001; silicio, ± 0.001; azufre, ± 0.003.

[b] Se cree que el peso atómico tiene una incertidumbre experimental de la siguiente magnitud: bromo, ± 0.002; cloro, ± 0.001; cromo, ± 0.001; hierro, ± 0.003; plata, ± 0.003. Para otros elementos se cree que el último dígito es probable hasta ± 0.5.

* Número de masa según la tabla de isótopos.

CONSTANTES FISICOQUIMICAS*

Aceleración de gravedad, estándar	980.665 cm seg^{-2}
Atmósfera normal	1.013250×10^{6} dinas cm^{-2}
Número de Avogadro, N	6.02252×10^{23} mol^{-1}
Magneton de Bohr, μ_B	9.2732×10^{-21} erg $gauss^{-1}$
Radio de Bohr, a_0	0.529167×10^{-8} cm
Constante de Boltzmann, k	1.38054×10^{-16} $grados^{-1}$ erg
Caloría, definida	4.1840×10^{7} ergs
Carga del electrón e	4.80298×10^{-10} ues
Carga del electrón e	1.60210×10^{-20} uem
Carga del electrón e	1.60210×10^{-19} coulombio abs.
Masa del electrón en reposo	9.1091×10^{-28} g
e/m por electrón	1.75880×10^{8} coulombio abs. g^{-1}
Voltio electrón, Ve	1.60210×10^{-12} $molécula^{-1}$ erg
Voltio electrón, Ve	23,061 mol^{-1} cal
Faradio, $\mathcal{F}$	96,487 coulombio $equiv^{-1}$ abs.
Constante de los gases R	8.3143×10^{7} $mole^{-1}$ ergs $grado^{-1}$
Constante de los gases R	8.3143 $julio^{-1}$ mole $grado^{-1}$
Constante de los gases R	1.9872 mol^{-1} cal $grado^{-1}$
Constante de los gases R	0.082054 lit-atm mol^{-1} $grado^{-1}$
Punto de congelación, 0°C	273.150°K
Masa del neutrón en reposo	1.67482×10^{-24} g
Constante de Planck, h	6.6256×10^{-27} erg seg
Masa del protón en reposo	1.67252×10^{-24} g
Proporción de masa del protón a masa del electrón	1836.1
Constante de Rydberg, R_H	1.0967758×10^{5} cm^{-1}
Constante de Rydberg R_∞	1.0973731×10^{5} cm^{-1}
Punto triple de H_2O, definido	273.16000°K
Velocidad de la luz en vacío, c	2.997925×10^{10} cm seg^{-1}
Volumen de gas ideal, condiciones estándar	22.4136 mol^{-1} lit
1 amperio internacional	0.999835 amperio abs.
1 coulombio internacional	0.999835 coulombio abs.
1 watt internacional	1.000165 watts abs.
1 julio internacional	1.000165 julios abs.

* Constantes basadas en el peso atómico del C^{12} = 12.0000. Recopiladas de la serie de constantes físicas propuestas por el comité de constantes fundamentales de la National Academy of Sciences-National Research Council y adoptada por el National Bureau of Standars, U. S. A., Véase Nat. Bur. Stds. Tech. News., **47**, 175 (1963); Chem. & Eng. News, **41**, 43 (1963).

Números naturales	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Partes proporcionales 1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7

Números naturales	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Partes proporcionales 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9026	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

ESTA OBRA SE TERMINÓ DE IMPRIMIR EL DÍA
22 DE FEBRERO DE 1993, EN LOS TALLERES DE
PROGRAMAS EDUCATIVOS, S.A. DE C.V.
CHABACANO NÚM. 65, LOCAL "A"
MÉXICO, D. F.

LA EDICIÓN CONSTA DE 1,500 EJEMPLARES
Y SOBRANTES PARA REPOSICIÓN